# Untersuchungen zur Strukturfestigkeit bei der Bearbeitung beschichteter Oberflächen mit Laserstrahlung

von Diplom-Ingenieur

Stefan Beyer

von der Fakultät V-Verkehrs- und Maschinensysteme

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

Berlin 2005

D 83

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Martin Schmidt (TU-Berlin)

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Heinz Lehr (TU-Berlin)

Prof. Dr.-Ing. Gerhard J. Müller (FU-Berlin)

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 10.Juni 2005

# Inhalt

**Abkürzungsverzeichnis ..... 5**
**1 Einleitung ..... 13**
1.1 Leitfaden durch die Arbeit ..... 16
1.2 Haft- und Strukturfestigkeit ..... 17
1.3 Mechanische Testmethoden und lasergestützte Verfahren ..... 17
1.3.1 Haftfestigkeitsmessung nach Gupta und Yuan ..... 19
1.3.2 SAW – Technik ..... 20
1.4 Ergänzendes zur Nutzung photoakustischer und photomechanischer Wechselwirkung ..... 22
**2 Beschreibung eines Probenstandards ..... 25**
2.1 Zusammensetzung von Alkydharzlacken ..... 25
2.2 Probenherstellung ..... 29
2.2.1 Herstellung von Lackfilmen ohne Substrat ..... 29
2.2.2 Probenherstellung mit der Lackschleuder ..... 30
2.3 Optische Eigenschaften von Alkydharzlack ..... 31
2.3.1 Streuung ..... 34
2.3.2 Brechungsindex ..... 35
2.4 Mechanische Eigenschaften von Alkydharzlacken ..... 37
2.5 Materialkennwerte ..... 38
**3 Mechanische Tests zur Bestimmung der Strukturfestigkeit ..... 40**
3.1 Beschreibung der Zugmaschine ..... 40
3.2 Ritztest ..... 41
3.2.1 Bestimmung der Federkennlinie ..... 44
3.2.2 Auswertung der kritischen Kräfte bis zum Schichtdurchbruch ..... 45
3.2.3 Beurteilung der Ritzspur ..... 49
3.3 Stirnzugversuch ..... 52
3.3.1 Ergebnisse der Zugversuche ..... 53
3.4 Zusammenfassung und Diskussion: mechanische Vergleichstests ..... 56
**4 Modellvorstellung zur Laser- Material-Wechselwirkung ..... 57**
4.1 Laserstrahlung ..... 60
4.2 Temperaturfeld direkt nach dem Laserpuls ..... 64
4.3 Thermische Ausdehnung ..... 67
4.4 Thermisches Modell der Ablationsrate ..... 69
4.5 Einschlussbedingungen ..... 71
4.5.1 Zeitlicher Einschluss von Wärme und Schall ..... 71
4.5.2 Geometrischer Einschluss ..... 75
4.5.3 Charakteristika verschiedener Anordnungen ..... 76
4.6 Thermoelastische Spannungen ..... 77
4.6.1 Wirkungsgrad der thermoelastischen Energiewandlung ..... 81
4.7 Zusammenfassung der Modellvorstellung ..... 82

**5 Ablationsexperimente mit Laserstrahlung ..... 83**
5.1 Überblick über die verwendeten Laser ..... 83
5.2 Experimentelle Anordnungen ..... 84
5.2.1 Aufteilung der Proben ..... 86
5.3 Schwellintensitäten ..... 87
5.4 Abtragsraten ..... 89
5.5 Direkte Korrelation zwischen Pulsenergie und Haftfestigkeit ..... 91
5.6 Geometrischer Einschluss ..... 95
5.6.1 Ein modellhaftes Beispiel ? ..... 95
5.6.2 Vergleichende Experimente zur rückseitigen Ablation ..... 96
5.6.3 Quasi- rückseitige Ablation ..... 101
5.6.4 Quasi- rückseitige Ablation bei Mehrschichtsystemen ..... 102
5.7 Schichtcharakterisierung und Verfahrensvorteile ..... 106
5.8 Zusammenfassung der Ablationsexperimente ..... 107
**6 Detektion nicht haftender Areale ..... 109**
6.1 Aufbau zur Materialanregung bei direkter Bestrahlung ..... 109
6.2 Test mit U-Bahn Abdeckblech ..... 111
6.3 Indirekte Anregung durch dielektrischen Durchbruch ..... 112
6.3.1 Mirage Effekt in den Experimenten ..... 115
6.4 Detektion einer kleineren Defektregion ..... 118
6.4.1 Korrelation mit Membranschwingungen ..... 120
6.5 Abscannen von Musterproben ..... 124
6.5.1 Beispiel zum Rasterscan ..... 124
6.5.2 Beispiel zum Schwellwertscan ..... 126
6.6 Automatisierter Einsatz des Verfahrens ..... 128
**7 Diskussion und Ausblick ..... 133**
**8 Anhang ..... 136**
A-1 Typen von Grenzflächen ..... 136
A2- Zur Bestimmung der Materialkennwerte ..... 137
A-3 Hinweis zu pyroelektrischen Sensoren ..... 140
A-4 Wachstumsgeschwindigkeit von Oxidschichten ..... 141
A-5 Zur Güteschaltung von Lasern ..... 143
A-6 Funktion eines Laser Doppler Vibromters ..... 144
**9 Literatur ..... 147**
**10 Danksagung ..... 152**

Abkürzungsverzeichnis

# a)Formelzeichen

**Lateinische Buchstaben**

| Formelzeichen | Kapitel | Bedeutung | SI- Einheit |
|---|---|---|---|
| a | 2.5 / 4.6 | linearer thermischer Ausdehnungs-koeffizient | [a] = 1/K |
| a | 3.2 | Hebelarm | [a] = m |
| a | 7.2 | Beschleunigung | [a] = m/s² |
| A | 2.3 | Absorptionsgrad | [A] = 1/1 |
| A,B,C,D,E | 4.2 | Abkürzungen für Terme | [B,C,D,E] = K<br>[A] = K/m |
| B | 4.6 | Kompressionsmodul | [B] = N/m² |
| c | 2.3 / 4.5 | spezifische Wärmekapazität | [c] = kJ/kgK |
| $c_{ac}$ | 4 / 4.5 / 4.6 / 6.4 | Schallgeschwindigkeit | $[c_{ac}]$ = m/s |
| $c_L$ | 4.1 | Lichtgeschwindigkeit im Medium | $[c_L]$ = m/s |
| $c_{Ai}$ | 2.3 | Absorberkonzentration der i-ten absorbie-renden Komponente | $[c_{Ai}]$ = % |
| $c_v$ | 4.6 | spezifische Wärmekapazität bei konstan-tem Volumen | $[c_v]$ = kJ/kgK |
| C | 3.2 | Federrate | [C] = N/m |
| d | 2.3 | Schichtdicke | [d] = m |
| $C_V$ | 4.6 | Wärmekapazität dQ/dV | $[C_V]$ = J/K |
| D | 2.3/ 3.2 / 4.2 / 4.3 / 4.7 / 5.6 / 6.4 | Durchmesser | [D] = m |
| E | 2.5 / 4.5 / 4.6 | Elastizitätsmodul (E-Modul) | [E] = N/m² |
| E, $\hat{E}$ | 4.1 | elektrische Feldstärke, Amplitude d. el. F. | [E] = V/m |
| $E_0$ | 4.1 | elektrische Feldstärke im Zentrum eines Gaußstrahls | $[E_0]$ = V/m |
| $\overline{E}$ | 4.1 | Effektivwert der elektrischen Feldstärke | $[\overline{E}]$ = V/m |
| $E_{Ph}$ | 4.1 | Energie eines Photons | [E] = J |
| f | 5.3 / 5.6 | Energiedichte (flux) | [f] = J/m² |
| f | 6.4 | Schwingfrequenz | [f] = 1/s |
| $f_0$ | 4.4 | Energiedichte an der Oberfläche | $[f_0]$ = J/m²] |
| $f_{0,th}$ | 4.4 | Schwellenergiedichte an der Oberfläche | $[f_{0,th}]$ = J/m² |
| F | 2.4/3.2 | Kraft, Zugkraft | [F] = N |
| F | 6.1 | Fokuslänge bzw. Brennweite | [F] = m |
| $F_{krit}$ | 3.2 | kritische Kraft bis zum Schichtdurch- | $[F_{krit}]$ = N |

| Formelzeichen | Kapitel | Bedeutung | SI- Einheit |
|---|---|---|---|
| | | bruch | |
| $F_{krit_i}$ | 3.2 | kritische Kraft bei i-ter Ritzspur auf einer Probe | $[F_{krit_i}] = N$ |
| $\overline{F}_{krit}$ | 3.2 | Mittelwert aus allen kritischen Kräften auf einer Probe | $[\overline{F}_{krit}] = N$ |
| I | 2.3 | Intensität, Leistungsdichte | $[I] = W/m^2$ |
| $I_0$ | 2.3 / 4.4 | Intensität an der Oberfläche | $[I_0] = W/m^2$ |
| $I_0$ | 4.1 | Intensität im Zentrum eines Gaußstrahls | $[I_0] = W/m^2$ |
| $I_{max}$ | A-6 | Maximale Intensität Vibrometer | $[I_{max}] = W/m^2$ |
| $I_{Ref}$ | A-6 | Intensität des Referenzstrahls | $[I_{Ref}] = W/m^2$ |
| $I_{Obj}$ | A-6 | Intensität des Objektstrahls | $[I_{Obj}] = W/m^2$ |
| K | 2.5/ 4.2 / 4.5 / 4.7 | Wärmeleitfähigkeit | [K] = W/mK |
| $l_0$ | 4.3 | Ausgangslänge | $[l_0]$ =m |
| L | 4.5 | optische Eindringtiefe | [L] = m |
| $L_{ac}$ | 4.5 | akustische Eindringtiefe | $[L_{ac}]$ = m |
| $L_K$ | 3.2 | kritische Länge bis Schichtdurchbruch | $[L_K]$ = m |
| $L_Q$ | 4.2 / 4.5 | Wärmeeindringtiefe | $[L_Q]$ = m |
| m | 4.7 | Masse | [m] = kg |
| n | 2.3 / 2.5 | Brechungsindex /Brechzahl | [n] = 1/1 |
| n | 3.2 | Anzahl der Ritzspuren pro Probe | [n] = 1/1 |
| N | 2.1 / 2.3 / 6.2 | Anzahl einer zählbaren Größe | [N] = 1/1 |
| $N_{vorne}$ | 5.6 | Pulsanzahl bis Ablation, Bestrahlung von vorne | $[N_{Vorne}]$ = 1/1 |
| $N_{rück}$ | 5.6 | Pulsanzahl bis Ablation, Bestrahlung von hinten | $[N_{Rück}]$ = 1/1 |
| p | 4.6 | Druck | $[p] = N/m^2$ |
| $P_0$ | 4.6 | maximaler thermoelastischer Druck direkt nach dem Laserpuls | $[P_0] = N/m^2$ |
| $P_L$ | 4.1 | Pulsleistung eines Laserstrahls | $[P_L]$ = W |
| q | 4.2 / 4.4 | spezifische Wärmequelle (pro Zeit u. Vol.) | $[q] = W/m^3$ |
| $q_0$ | 4.2 | spezifische Wärmeproduktion bei z =>0 | $[q_0] = W/m^3$ |
| Q | 4.1 / 4.2 / 4.6 / 5.6 / 6.1 | Pulsenergie | [Q] = J |
| $Q_{max}$ | 5 | maximale Pulsenergie eines Lasers (Tab.) | $[Q_{max}]$ = J |
| $Q_{vorne}$ | 5.6 | Laserenergie zur vorderseitigen Ablation | $[Q_{vorne}]$ = J |
| $Q_{rück}$ | 5.6 | Laserenergie zur rückseitigen Ablation | $[Q_{vorne}]$ = J |

| Formelzeichen | Kapitel | Bedeutung | SI- Einheit |
|---|---|---|---|
| r | 2.1/3.2 /4.1 | Ortskoordinate, Vorschubrichtung | [r] = m |
| R | 2.3 | Reflexionsgrad | [R] = 1/1 |
| R | 3.2 | Radius der Ritznadel | [R] = m |
| R | 5.4 | Korrelationskoeffizient (in Grafik) | [R] = 1/1 |
| s | A-6 | Strecke | [s] = m |
| t | 4 / 4.1 / 4.6 / 6.2 / A-6 | Zeit | [t] = s |
| $t_{th}$ | 4.5 | thermische Relaxionszeit | $[t_{th}]$ = s |
| T | 2.3 | Transmissionsgrad | [T] = 1/1 |
| T | 4.2 / 4.3 | Temperatur | [T] = K |
| T | 4.1 / 6.4 | Periodendauer | [T] = s |
| $T_0$ | 4.2 | Temperatur zum Zeitpunkt t = 0 | $[T_0]$ = K |
| u | 6.4 | Auslenkung | [u] = m |
| v | 6.2 | Geschwindigkeit | [v] = m/s |
| $v_{Zug}$ | 3.2 | Vorschubgeschwindigkeit Zugmaschine | $[v_{Zug}]$ = m/s |
| $v_{Tisch}$ | 3.2 | Vorschubgeschwindigkeit Lineartisch | $[v_{Tisch}]$ = m/s |
| V | 2.1 / 4.6 / 5.6 | Volumen | [V] = $m^3$ |
| w | 4.1 | halber Strahldurchmesser im Gaußstrahl | [w] = m |
| w | 4.6 | spezifische potentielle Arbeit bei Druck-erhöhung | [w] = $J/m^3$ |
| x | | Ortskoordinate | [x] = m |
| y | | Ortskoordinate | [y] = m |
| $W_{Pot}$ | 4.6 | Potentielle Energie durch Druckänderung | $[W_{Pot}]$ = J |
| z | | Ortskoordinate | [z] = m |
| $Z_B$ | 4.1 | Zerstörschwelle Beschichtung | $[Z_B]$ = $W/m^2$ |
| Z | 4 | Schallkennimpedanz | [Z] = $kg/(m^2s^2)$ |
| $Z_S$ | 4.1 | Zerstörschwelle Substrat | $[Z_S]$ = $W/m^2$ |

## Griechische Buchstaben

| Formelzeichen | Kapitel | Bedeutung | SI- Einheit |
|---|---|---|---|
| $\alpha$ | 2.1 / 2.3 / 2.5 / 4.2 / 4.4 / 4.5 / 4.6 | Absorptionskoeffizient | $[\alpha] = 1/m$ |
| $\Delta\phi$ | A-6 | Phasendifferenz | $[\Delta\phi] = rad$ |
| $\Delta L$ | A-6 | optische Pfaddifferenz | $[\Delta L] = m$ |
| $\Delta l$ | 4.3 | Längenänderung | $[\Delta l] = m$ |
| $\Delta T$ | 4.3 | Temperaturänderung | $[\Delta T] = K$ |
| $\varepsilon$ | 4.1 | Dielektrizitätszahl ( $= \varepsilon_0\ \varepsilon_r$) | $[\varepsilon] = As/Vm$ |
| $\varepsilon_r$ | 4.1 | relative Dielektrizitätszahl | $[\varepsilon_r] = 1/1$ |
| $\phi_{th}$ | 4.4 | im Volumen zu deponierende Schwellenergie für thermische Ablation | $[\phi_{th}] = J/m^3$ |
| $\gamma$ | 2.5 / 4.6 | thermischer Volumenausdehnungskoeffizient | $[\gamma] = 1/K$ |
| $\Gamma$ | 4.6 / 4.7 | Grüneinsenkonstante | $[\Gamma] = 1/1$ |
| $\eta$ | 4.7 | Wirkungsgrad | $[\eta] = 1/1$ |
| $\eta$ | 5.6 | rückseitige Ablationseffizienz | $[\eta] = 1/1$ |
| $\eta_{vorne}$ | 5.6 | Abtragsrate bei Ablation von der Vorderseite | $[\eta_{vorne}] = m^3/J$ |
| $\eta_{rück}$ | 5.6 | Abtragsrate bei Ablation von der Rückseite | $[\eta_{rück}] = m^3/J$ |
| $\kappa$ | 4.2 / 4.5 / 4.7 | Temperaturleitfähigkeit | $[\kappa] = m^2/s$ |
| $\lambda$ | 2.3 / 4.1/ 4.6 / 5 5.3/ 6.2 / 6.4 / A-6 | Wellenlänge | $[\lambda] = m$ |
| $\mu$ | 2.5 / 4.7 | Poissonzahl | $[\mu] = 1/1$ |
| $\mu_a$ | 2.3 | Absorptionskoeffizient | $[\mu_a] = 1/m$ |
| $\mu_s$ | 2.3 | Streukoeffizient | $[\mu_s] = 1/m$ |
| $\mu_t$ | 2.3 | totaler Schwächungskoeffizient | $[\mu_t] = 1/m$ |
| $\nu$ | 4.1 / 6.1 | Schwingungsfrequenz | $[\nu] = 1/s$ |
| $\nu_{Doppler_Opt}$ | A-6 | Optische Dopplerfrequenz | $[\nu_{Doppler_Opt}] = 1/s$ |
| $\nu_{Bragg}$ | A-6 | Frequenzverschiebung durch Braggzelle | $[\nu_{Bragg}] = 1/s$ |
| $\nu_{Vibro}$ | A-6 | Registrierte Frequenz am heterodynen Vibrometer | $[\nu_{Vibro}] = 1/s$ |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\rho$ | 2.5 / 4 / 4.2 / 4.5 / 4.6 | Dichte | $[\rho] = kg/m^3$ |
| $\sigma$ | 2.1 | Wirkungsquerschnitt | $[\sigma] = m^2$ |
| $\sigma$ | 3.2 | Standardabweichung | $[\sigma] = 1/1$ |
| $\sigma_i$ | 2.3 | Wirkungsquerschnitt für Absorption ; i- ter Teilchendurchmesser | $[\sigma_i] = m^2$ |
| $\sigma_{rel}$ | 3.2 | relative Standardabweichung | $[\sigma_{rel}] = 1/1$ |
| $\sigma_{res}$ | 4.3 | Resultierende Spannung (in Grafik) | $[\sigma_{res}] = N/m^2$ |
| $\tau$ | 4 / 4.2 / 4.5 / 4.6 / 5.3 / 5.6 / 5.8 | Pulsdauer | $[\tau] = s$ |
| $\xi$ | 4.2 | Halber Wert der Wärmeeindringtiefe | $[\xi] = m$ |

## b) Operatoren

| | |
|---|---|
| $\Delta$ | Differenz (kein Laplace Operator) |
| d | Differenzial |
| $\partial$ | Ableitung bei mehreren Veränderlichen |
| grad | Gradient (d/dx; d/dy; d/dz) in kart. Koord. |

## c) Konstanten

$c_0$ Vakuumlichtgeschwindigkeit
$c_0 = 2{,}99792458 \cdot 10^8$ m/s

g Erdbeschleunigung
$g \sim 9{,}81$ m/s²

h Plancksches Wirkungsquantum
$h = 6{,}6256\ 10^{-34}$ Js

e Eulersche Zahl
e = 2,71828182845904523536028747135 27...

e Elementarladung
$e = 1{,}60217733 \cdot 10^{-19}$ As

eV Elektronenvolt
$1\ eV = 1{,}60217733 \cdot 10^{-19}$ J

$\pi$ Kreiszahl
$\pi = 3{,}14159265358979323846264338327 95...$

$\varepsilon_0$ elektrische Feldkonstante
$\varepsilon_0 = 8{,}85419 \cdot 10^{-12}$ As/Vm

$\mu_0$ magnetische Feldkonstante
$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am

## d) Verwendete Abkürzungen, Akronyme u. Einheiten

| | |
|---|---|
| A | Ampère (Einheit des elektrischen Stroms, Si- Grundeinheit) |
| AlN | Aluminiumnitrid |
| AOM | Akustooptischer Modulator |
| bar | Einheit des Druckes (1bar = $10^5$ Pa = $10^5$ N/m²) |
| BVG | Berliner Verkehrs Gesellschaft |
| BS | Beam Splitter (Strahlteiler) |
| CCD | Charged Coupled Device (Lichtempfindlicher Sensor) |
| CD | Compact Disc (Datenträger) |
| dB | dezi Bell (Einheit des Schallpegels) |
| DGL | Differentialgleichung |
| DIN | Deutsches Institut für Normung |
| Div | Division (Angabe eines „Kästchens“ am Oszilloskop) |
| DLC | Diamond Like Carbon (Verschleißschutzschicht) |
| DFDL | Distributed Feedback Dye Laser (Verfahren zur Pulskompression) |
| DPSSL | Diode Pumped Solid State Laser (Diodengepumpter Festkörperlaser) |
| Excimer | Excited Dimer (Angeregte Dimere) |
| ELA | Euro Laser Academy |
| EN | Europäische Norm |
| EOM | Elektrooptischer Modulator |
| fs | Femto- Sekunden (1fs = $10^{-15}$s) |
| FL | Feldlinse |
| FFT | Fast Fourier Transformed (Schnelle Fourier Transformierte) |
| FORTH | Foundation for Research and Technology Hellas |
| FWHM | Full Width at Half Maximum (Halbwertspulsbreite) |
| grad | Gradient (siehe Operatoren) |
| He-Ne | Helium- Neon (Laser) |
| Hz | Hertz (Einheit der Frequenz 1Hz = 1/s) |
| HR | Hochreflektierender Spiegel (High Reflection) |
| IBL | Innovative Berlin Laser (Firmenname) |
| IIT | Instrumented Indentation Test (Automatischer Eindringtest) |
| IR | Infrarot |
| ISO | International Standard Organisation |
| J | Joule (Einheit der Energie, 1J = 1Nm = 1Ws = 1kg m²/s²) |
| kg | Kilogramm (Einheit der Masse, SI- Grundeinheit) |
| K | Kelvin (thermodynamische Temperatur, SI- Grundeinheit) |
| Laser | Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation |
| LBA | Laser Beam Analyzer (Fa. Spiricon) |
| LEM | Longitudinaler elektromagnetischer Mode |
| LPX | Lambda Physics Excimer (Typenname) |
| LSC | Laser Supported Combustion wave |

| | |
|---|---|
| LSD | Laser Supported Detonation wave |
| Ltr. | Liter |
| LWL | Lichtwellenleiter |
| m | Meter (Einheit der Länge, SI- Grundeinheit) |
| mm | Milli- Meter (1mm = $10^{-3}$m) |
| mJ | Milli- Joule (1mJ = $10^{-3}$ J) |
| min | Minute |
| MOPA | Master Oscillator Power Amplifier (System mit Verstärker) |
| MS | Modifikationsschwelle |
| nm | Nano- Meter (1nm = $10^{-9}$ m) |
| ns | Nano- Sekunde (1ns = $10^{-9}$ s) |
| N | Newton (Einheit der Kraft, 1N = 1kg1m /1s²) |
| NA | Numerische Apertur |
| MW | Megawatt ( $10^{6}$ W) |
| Nd:YAG | Neodym – Atome (Nd):Yttrium Aluminium Granat (YAG) Matrix |
| NIR | Near Infrared (nahes Infrarot) |
| ps | Pico- Sekunde (1ps = $10^{-12}$ s) |
| Pa | Pascal (Einheit des Druckes, der Spannung: 1Pa = 1N/m²) |
| PAS | Photoakustische Spektroskopie |
| PC | Personal Computer |
| PC | Polycarbonat (Kap. 5.6) |
| PMMA | Polymethylmetacrylat |
| POM | Polyoximethylen |
| PS | Polystyrol |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| PVDF | Polyvenyldenfluorid |
| PVS | Phase Velocity Scanning |
| PTFE | Polytetraflurethylen (Teflon) |
| QS | Quality Switch(-ing) (Güteschaltung) |
| rad | Radiant (Einheit des Winkels) |
| u.U. | unter Umständen |
| UV | Ultraviolett |
| V | Volt (Einheit der elektrischen Spannung, 1V = 1kg 1m /(1A 1s³)) |
| VA | Variabler Abschwächer |
| W | Watt (Einheit der Leistung, 1 W = 1J/1s) |
| WWW | World Wide Web |
| s | Sekunde (Einheit der Zeit, SI- Grundeinheit) |
| s.o. | siehe oben |
| s.u. | siehe unten |
| SAW | Surface Acoustic Wave (Akustische Oberflächenwelle) |
| SI | Système International (Vereinbarung von Einheiten) |

| | |
|---|---|
| ST | Strahlteiler |
| TEM | Transversaler elektromagnetischer Mode |
| TiN | Titaniumnitrid |
| TL | Teleskoplinse |
| TW | Terra- Watt (1 TW = $10^{12}$ W) |
| TuL | Tubuslinse |
| TU | Technische Universität |
| U.S. | United States |
| US | Ultraschall |
| V2A | Austenitischer Stahl (Edelstahl), (V2: 2. Versuchsreihe) |
| ZS | Zerstörschwelle Substrat |
| µm | Micro- Meter (1µm = $10^{-6}$m) |
| µs | Micro- Sekunde (1µs = $10^{-6}$s) |

INSPEKTOR: Ich bin kein Physiker

NEWTON: Ich verstehe auch nur wenig davon. Ich stelle nur aufgrund von Naturbeobachtungen eine Theorie darüber auf. Diese Theorie schreibe ich in der Sprache der Mathematik nieder und erhalte mehrere Formeln. Dann kommen die Techniker. Sie kümmern sich nur noch um die Formeln. Sie gehen mit der Elektrizität um wie der Zuhälter mit der Dirne. Sie nützen sie aus. Sie stellen Maschinen her, und brauchbar ist eine Maschine erst dann, wenn sie von der Erkenntnis unabhängig geworden ist, die zu ihrer Erfindung führte. So vermag heute jeder Esel eine Glühbirne zum Leuchten zu bringen- oder eine Atombombe zur Explosion...

Aus **Friedrich Dürrenmatt**, *die Physiker*

# 1 Einleitung

Die moderne Fertigungstechnik setzt vielfach Oberflächen- und Dünnschichttechnologien ein. Praktisch jedes technische Produkt ist in irgendeiner Form mindestens einmal während der Herstellung mit einer Beschichtung versehen worden. Beschichtungen schützen vor Schäden durch Strahlung, Korrosion und Verschleiß. Sie übernehmen optische, elektrische, mechanische und chemische Funktionen. Häufig entstehen Beschichtungen ungewollt im Laufe der Zeit durch Ablagerungen oder durch Reaktionen mit der Umgebung. Sie mindern dann die technische Funktion und/oder den ästhetischen Eindruck des Produktes.

Schicht- und Multischichtsysteme werden in der Mikroelektronik, der Biomedizin oder der Materialwissenschaft interdisziplinär erforscht. Dabei besteht großer Bedarf an der Entwicklung optimierter Verfahren, um Eigenschaften und Zustand von Beschichtungen beurteilen zu können (z. B. [Bobeth01], [Bellmann91], [Bonarou01]). Ortsaufgelöste und zerstörungsfreie Messmethoden haben hier einen besonderen Stellenwert, da mit diesen Methoden auch kleinere Bauteile und Funktionselemente schadlos in der Produktion geprüft werden können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit der Untersuchung der mechanischen Festigkeit von Beschichtungen hinsichtlich einer gewünschten oder unerwünschten Trennung vom Untergrund. Das Haftungsvermögen einer Schicht wird gegenwärtig vorwiegend durch Belastungstests ermittelt, etwa durch Ritzen einer Oberfläche, Abziehen eines aufgeklebten Stempels, Klebestreifens (Stirnzugversuch bzw. Tesa Test) oder durch Kugelaufpralltests [DIN 97]. Für die mit solchen Tests ermittelte Eigenschaft ist der Begriff der Haftfestigkeit gebräuchlich. In dieser Arbeit wird vorzugsweise der Begriff Strukturfestigkeit (von Beschichtungen und Multischichtsystemen) verwendet.

Häufig setzt man im Bereich der Qualitätssicherung Laserstrahlung geringer Leistung ein, mit welcher keine Materialbearbeitung möglich ist. Oberflächen lassen sich beispielsweise durch Auswertung von Interferenzmustern, der Position reflektierter Strahlung oder der Messung transmittierender Strahlungsanteile charakterisieren (z.B. [Osten01]). Die holografische Interferometrie ist ein besonders vielseitiges Werkzeug, um Informationen über die Geometrie von Bauteilen zu erhalten [Wernicke82], [Tornari00].

Zur Analyse der Zusammensetzung von Oberflächen verwendet man Laser, die in kurzen Pulsen sehr hohe Leistungsdichten (Intensitäten) liefern und einen Teil des Materials zerstören. Gemessen werden kann dann das materialtypische, optische Spektrum des entstehenden Plasmas (Laserinduzierte Plasmaspektroskopie, LIBS = Laser Induced Breakdown Spektroskopie) [Anglos01].

Ähnliche Laserstrahlquellen mit allerdings sehr viel höheren Pulsenergien werden auch genutzt, um Beschichtungen und Verunreinigungen von technischen und kulturellen Gütern zu entfernen. Hieraus hat sich im letzten Jahrzehnt das Technologiefeld der Laserreinigung entwickelt (z.B. [Bostanjoglo99], [Manz96], [Cooper98], [Georgiou98], [Vanderwood03], [Luk'yantchuk02], [Dyja03]).
Die Messung laserinduzierter Drucktransienten und photoakustischer Wechselwirkung ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten (z.B. [Dyer86], [Lohmann98], [Rosencwaig80], [West83], [Paltauff03]. Der Einsatz von laserstrahlgenerierter, photomechanischer Wechselwirkung zur Materialcharakterisierung ist hingegen ein bislang wenig beachtetes Mittel. Bestehende Ansätze erläutert Kapitel 1.3.
Der Grundgedanke zu dieser Arbeit entstand durch Beobachtungen bei der Laserablation lackierter Flächen mit gütegeschalteten Nd:YAG– Lasern. Dabei platzten die bestrahlten Bereiche zum Teil in mehr oder minder vollständigen Einheiten vom Untergrund ab (lat. ablare = abplatzen, abspalten, engl.: to ablate = entfernen). Es zeigten sich an der Unterseite der Abtragsprodukte keine sichtbaren Anzeichen von Aufschmelzungen. Der Prozess wird zudem von starken akustischen Emissionen begleitet, welche an ein Absprengen der Schicht erinnern: mit jedem Puls entsteht ein deutlich hörbarer Knall. Nach den vermuteten Mechanismen bei dieser auch als Spallation (engl. spallation = Absprengung) bezeichneten Art der Ablation sollte thermisch induzierter Stress- also ein photomechanischer Energietransfer- die treibende Kraft zur Abspaltung des Materials liefern. Über die geometrischen und werkstofftechnischen Eigenschaften entstehen in Folge von Laserbestrahlung mechanische Spannungen im Material.
Die bestehenden Schwierigkeiten bei der Anwendung herkömmlicher Techniken zur Bestimmung der Strukturfestigkeit von Beschichtungen sind bekannt: Verschleiß der Messmittel, hoher Aufwand, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, bedingte Möglichkeit zur Kontrolle in der Produktion.
Es ergab sich der Ansatz, mögliche Korrelationen zwischen den Laserparametern bei der Ablation und der Strukturfestigkeit von Beschichtungen zu untersuchen. Um diesen in Bild 1-1 skizzierten Grundgedanken möglichst weitgehend zu verfolgen, sollten die Untersuchungen dabei nicht auf die zerstörende Prüfung beschränkt bleiben, wie sie mit der Laserablation zum Zwecke des Materialabtrages einhergeht.
Die Motivation zur Entwicklung eines zerstörenden Verfahrens liegt in der Nutzung der typischen Vorteile von Lasergeräten gegenüber mechanischen Testmethoden: berührungsloses Arbeiten, kein Werkzeugverschleiß, hohe Langzeitstabilität und reproduzierbarer Energieeintrag. Einmal eingerichtete optische Aufbauten benötigen kaum Wartung. Die Auswertung durch optische Hilfsmittel (Mikroskop) ist ver-

gleichsweise unkompliziert, kann gut dokumentiert werden und ist auch Bestandteil etablierter Verfahren.

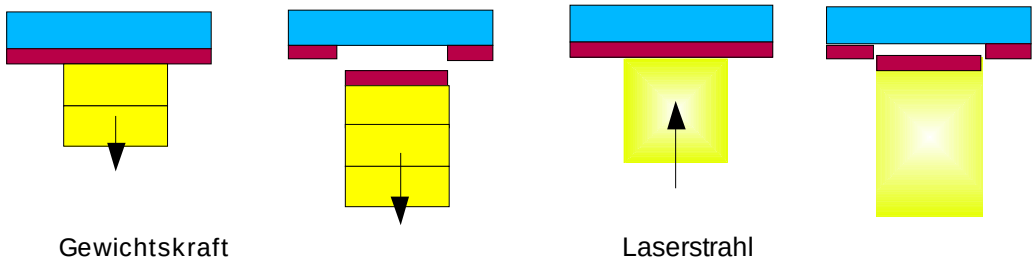



**Bild 1-1: Grundgedanke: gibt es Zusammenhänge zwischen mechanisch eingebrachter Energie bei Belastung bis zum Abriss (links) und der Energie eines Laserstrahls zur vollständigen Ablation einer Beschichtung?**

Die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung ist ein zweiter Ansatz zur Charakterisierung von Materialien. Da der Ausgangszustand des zu prüfenden Objektes nach der Prüfung wieder erreicht wird, müssen während der Prüfung Materialreaktionen gemessen und dokumentiert werden. Dies erfordert zusätzliche Messtechnik, ermöglicht aber die Prüfung jedes einzelnen Bauteils oder die Prüfung von Unikaten. Der Laser ist dabei die Quelle zur Anregung der Materialreaktionen.

Die nachfolgenden Abbildungen verdeutlichen den Untersuchungsgegenstand. Die mit den Beispielen verknüpften Ergebnisse werden im Verlauf dieser Arbeit erläutert.

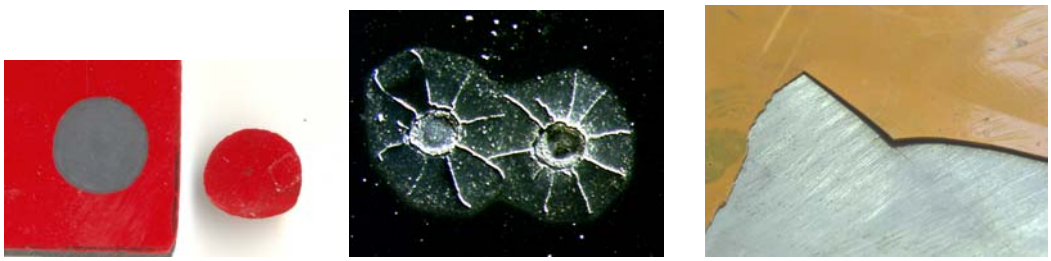


**Bild 1-2: Bildbeispiele zum Untersuchungsgegenstand. Welche Mechanismen bei der Laserbearbeitung führen zum Abtrag des 8mm durchmessenden Kreises „in einem Stück“? Welchen Einfluss hat hierbei und bei der geometrischen Bruchform in der Bildmitte die Strukturfestigkeit und lassen sich mögliche Zusammenhänge technisch nutzen? Rechts ein Beispiel zu einer möglichen zerstörungsfreien Anwendung mit dem Ziel, schlecht bzw. nicht haftende Bereiche einer Beschichtung aufzufinden.**

Mit diesem erweiterten, aus einer Grundidee abgeleiteten Ansatz wird nach Kenntnis des Autors erstmals in einer ingenieurwissenschaftlichen Arbeit in Deutschland das Ziel verfolgt, technisch nutzbare Zusammenhänge auf dem Gebiet der lasergestützten, photomechanischen Charakterisierung der Festigkeit von Beschichtungen allgemein aufzuzeigen.

Die vorliegende Arbeit fasst bestehendes Wissen und verwandte Ansätze aus früheren Arbeiten Anderer zusammen. In Versuchen wird unvoreingenommen der postulierte Zusammenhang zwischen Strukturfestigkeit und Laserbestrahlung nach der

Methode des vergleichenden Experimentes hinterfragt. Zerstörungsfreie Untersuchungen werden durchgeführt und Materialreaktionen gemessen. Im letzten Teil der Arbeit wird ein sich hieraus ergebendes Verfahren zur Detektion nicht am Untergrund haftender Areale beschrieben.
Bei Durchsicht wird der Bezug zu bekannten Phänomenen der Laser- Material Wechselwirkung deutlich. Hierzu gehören delokalisierte Effekte, die Entstehung von Mikrorissen bei der Glasinnenbearbeitung und der Bearbeitung biologischen Hartgewebes. Mechanismen bei der Laserablation werden präzisiert.
Trotz des Wunsches, den Grundgedanken möglichst erschöpfend auszuformulieren, verbleiben naturgemäß viele offene Fragen und Aufgaben zur praktischen Umsetzung der gefundenen Resultate. Diese Arbeit wird für weiterführende Untersuchungen einen Einstieg in die Thematik bieten.

## 1.1 Leitfaden durch die Arbeit

Nach einigen Anmerkungen zu den Begriffen „Haftfestigkeit“ und „Strukturfestigkeit“, folgt zur Einführung in das Thema ein Überblick über verwandte Arbeiten und auf ähnlichen Mechanismen beruhender Verfahren.

Kapitel Zwei beschreibt einen Probenstandard, bei welchem schwarzer Alkydharzlack auf verschiedene Substrate aufgeschleudert wird. Die Probenherstellung und Materialeigenschaften des Alkydharzlackes werden beschrieben.
Zunächst werden eigene Varianten eines Ritztestes und eines Stirnzugversuches dargestellt und diskutiert (Kapitel 3). Hierdurch verdeutlichen sich die grundsätzlichen Schwierigkeiten und Einschränkungen ähnlicher Testmethoden.
Um einen Bruch zwischen der Darstellung von Modellvorstellung und Experiment zu vermeiden, ist die Modellvorstellung zur Laser- Material Wechselwirkung in Kapitel 4 den Experimenten mit Laserstrahlung direkt vorangestellt.
Auf den gleichen Probenstandards, die bereits den mechanischen Tests unterzogen wurden, werden Ablationsexperimente mit Laserstrahlung durchgeführt und auf Zusammenhänge der Bearbeitungsergebnisse mit den Ergebnissen der mechanischen Tests hin untersucht (Kapitel 5).
Abschließend wird gezeigt, wie die experimentellen und theoretischen Untersuchungen auf ein Verfahren führen, um nicht haftende Bereiche einer Beschichtung zu detektieren. Kapitel 6 beschreibt dieses Verfahren, gibt erste Anwendungsbeispiele und schlägt Konzepte zur Geräteentwicklung vor.
Durch Zusammenfassung und Ausblick wird der Gegenstand der Arbeit komplettiert. Im Anhang finden sich zusätzliche Informationen, die innerhalb des Hauptteiles der Arbeit die notwendige Klarheit bei der Verfolgung des Leitfadens stören würden.

## 1.2 Haft- und Strukturfestigkeit

Allgemein wird unter der Haftfestigkeit der Widerstand gegen das Ablösen einer Schicht verstanden. Haftfestigkeit ist zwar ein gebräuchlicher Begriff, jedoch als Materialparameter empirisch abgeleitet und damit schwierig zu definieren.

Bedeutsam sind sowohl die verschiedenen Arten von Grenzflächen als auch die sehr unterschiedlichen Beanspruchungsbedingungen in der Praxis [Haefer87]. Verschiedene Arten von Grenzflächen sind im Anhang dargestellt. Innerhalb dieser Arbeit werden ausschließlich mechanisch verzahnte Grenzflächen untersucht, wie sie beim Lackieren entstehen.

Zuweilen unterscheidet man zwischen „grundsätzlicher“ und „praktischer“ Haftfestigkeit (englisch: basic and practical adhesion). Dabei fallen unter den Begriff der grundsätzlichen Haftfestigkeit die physikalischen Effekte, welche eine Rolle für die Stabilität einer Grenzfläche spielen. Innerhalb der praktischen Haftfestigkeit steht dagegen die Suche nach Methoden und Geräten im Vordergrund, um die Haftfestigkeit praxisrelevant zu bestimmen [Ollendorf99].

Die Betrachtung soll hier nicht ohne Augenmerk auf die Kohäsion erfolgen. Unter Kohäsion wird die Stärke der Verbindung innerhalb eines Materials verstanden. Bei Belastung bestimmt dann die limitierende Größe (Haftfestigkeit oder Kohäsion) die Strukturfestigkeit eines Werkstückes.

Wird beispielsweise ein mechanischer Zugtest durchgeführt, in welchem ein Zugstempel auf die Probe geklebt und anschließend mit stetig steigender Kraft in die Höhe gezogen wird, versagt das Material in vielen Fällen nicht an der Grenzfläche, sondern es tritt ein Kohäsionsbruch auf. Am gleichen Werkstück kann dennoch die Grenzfläche gelöst werden, wenn es einem Biegetest unterzogen oder durch Temperatursprünge beansprucht wird. Auch tritt häufig in Form von Rissen zunächst ein Kohäsionsbruch auf, bevor ein Adhäsionsbruch folgt. Zudem erfordert das Herauslösen eines Bereiches einer Schicht sowohl das Trennen der Verbindungen an der Grenzfläche zum Substrat (Adhäsion) als auch der Verbindungen an der begrenzenden Mantelfläche (Kohäsion). Die Verwendung des Begriffes Strukturfestigkeit soll diesen Überlegungen Rechnung tragen.

## 1.3 Mechanische Testmethoden und lasergestützte Verfahren

Für Lacke und lackähnliche Beschichtungsstoffe, wie sie im Mittelpunkt der Arbeit stehen, hat das DIN in Form eines Arbeitsberichtes eine Zusammenfassung von neunzehn verschiedenen Methoden zur Abschätzung der Haftfestigkeit herausgegeben. Alle diese Methoden zielen darauf ab, vergleichende Tests durchzuführen. Das Ergebnis der Tests im Vergleich zu Referenzproben gibt Aufschluss über die Stabilität der Beschichtung [DIN97].

Die in der Industrie am Häufigsten angewandten Tests für Oberflächen und Beschichtungen sind Eindring- und Ritztests. Eindringtests basieren auf der Auswertung des Eindringverhaltens eines definierten Prüfkörpers (Indenter) in das Werkstück unter definiertem Vorschub des Indenters. Beim Ritztest erfolgt zusätzlich ein Vorschub parallel zur Oberfläche (mehr dazu in Kapitel 4.1).
Materialkennwerte wie E- Modul, Poissonzahl oder Härte sind durch Eindringtests direkt messbar. Die Haftfestigkeit hingegen wird nicht direkt gemessen, sondern das Ergebnis einer definierten Beanspruchung zum Vergleich mit einer Referenzprobe herangezogen [Griepentrog03].
Um einfach und schnell in der Fertigung zu prüfen, werden empirische Belastungstests durchgeführt. Teilweise werden unterschiedliche Methoden kombiniert, etwa indem die Probe zunächst mit einem Skalpell eingeritzt wird, bevor ein Klebestreifen angedrückt und wieder abgezogen wird (Rautenschnittverfahren). Auch Messung der Schichtdicke, des elektrischen Widerstandes oder der Härte der Beschichtung kann zu Aussagen über den Zustand bezüglich einer Referenz herangezogen werden, ohne direkt die Eigenschaft „Festigkeit“ zu bestimmen. Es mag überraschen, dass solche Tests auch bei der Herstellung hochwertiger Technologiegüter wie Turbinenschaufeln oder lackierter Aluminiumprofile angewendet werden [Binder04], [Bostanjoglo03],[Beyer04].
Mechanische Tests offenbaren stets sowohl den Zustand der zu prüfenden Beschichtung, als auch des Messmittels. Eine veränderte Geometrie am Prüfkörper führt zu empfindlich veränderten Prüfergebnissen. Hier ist der Einsatz des Lasers als berührungslos arbeitendes Werkzeug mit hoher Langzeitstabilität eine Alternative.

Zwei auf den Einsatz von Lasertechnik basierende Methoden werden genauer erläutert, da sie als grundlegend für den zerstörenden, sowie den zerstörungsfreien Ansatz angesehen werden.
Die erste Methode wurde von V. Gupta und J. Yuan entwickelt und stellt einen direkten Zusammenhang zwischen Laserbestrahlung, Generierung von Schockwellen und der Haftfestigkeit her, [Gupta93], [Gupta95], [Yuan93-1], [Yuan93-2].
Die zweite Methode basiert auf der lasergestützten Erzeugung von Oberflächenwellen (englisch: SAW = surface acoustic wave). Dieses Verfahren wird bislang nicht zur Bestimmung der Strukturfestigkeit genutzt, zeigt aber einen etablierten Ansatz, die photomechanische Wechselwirkung für die Bestimmung von Materialparametern zu nutzen [Schneider95], [Schneider98], [hk/dir01].

### 1.3.1 Haftfestigkeitsmessung nach Gupta und Yuan

Die grundsätzliche Idee des Verfahrens besteht in der Generierung von Schockwellen durch Laserbestrahlung einer dünnen metallischen Schicht (zumeist Gold). Diese als Transferfilm bezeichnete Schicht ist auf einem transparenten Substrat aufgedampft, wobei die Laserstrahlung zunächst durch das Substrat transmittiert und anschließend von der Metallschicht absorbiert wird (vgl. Bild 1-3).

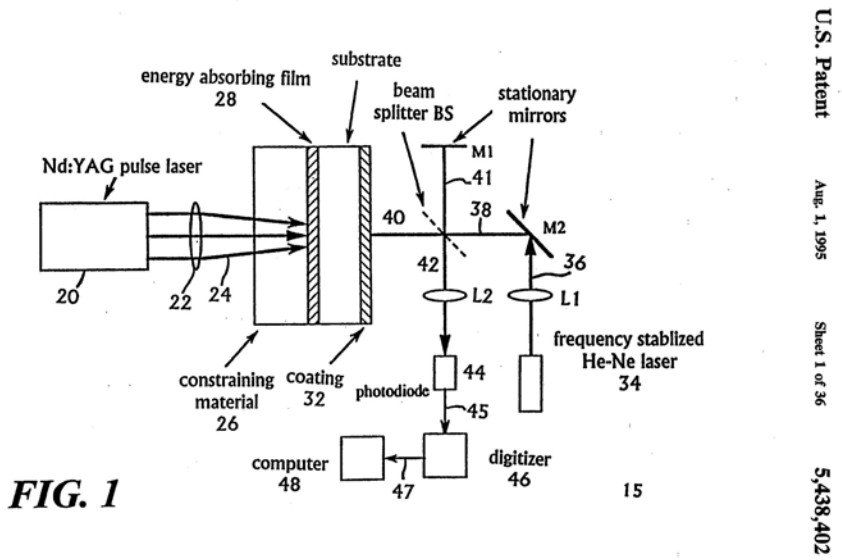



**Bild 1-3: Der US- Patentschrift entnommene Darstellung des Prinzips der lasergestützten Messung der Haftfestigkeit nach V. Gupta und J. Yuan. Der Aufbau zur Detektion der Verschiebungen des freien Endes der Schicht gleicht dem eines Laser Doppler Vibrometers mit Michelson Interferometer. Die Zahlen dienen der Bezugnahme im Text der Patentschrift [Gupta95].**

In der absorbierenden Schicht entsteht in Folge extremer Temperaturgradienten eine akustische Schockwelle, welche sich durch ein als Transfermedium bezeichnetes flüssiges oder festes Material ausbreitet. Am Ende des Transfermediums steht das zu untersuchende Substrat mit Beschichtung. Durch den vorhergehenden photomechanischen Energietransfer braucht dieses nicht transparent für die Laserstrahlung zu sein. Die Schockwelle durchläuft zunächst das Substrat und tritt an der Grenzfläche Substrat –Schicht in die Schicht ein. Nach Durchlaufen der Schicht wird die Schockwelle an der Oberfläche reflektiert. Es entsteht ein Phasensprung und die Druckwelle wird zu einer Zugwelle. Die hieraus resultierenden Zugspannungen laufen als Welle zur Grenzfläche zurück und führen dort nach einem oder sehr vielen Pulsen zu einem Ablösen der Beschichtung.

Beim Aufbau ist von Bedeutung, dass keine die Schockwelle reflektierenden Luftschichten entstehen. Dies wird durch Wahl eines flüssigen Transfermediums und/oder festes Aneinanderpressen der Elemente erreicht.

Um ein Maß für die Stärke der Zugwelle zu erhalten, kann der Druck der Schockwelle aus Laser- und Materialparametern berechnet werden (große Unsicherheit bezüglich der Ergebnisse). Ebenso kann die Verschiebung des freien Endes der Beschichtung durch interferometrische Verfahren gemessen werden. Der Druck ergibt sich dann aus der Multiplikation der Schallschnelle am freien Ende der Schicht mit der Schallkennimpedanz (siehe Kapitel 4).
Gupta gibt zum Vergleich der Ergebnisse untereinander einen Wert in N/mm² für die Haftfestigkeit (engl.: interface strength) an. Hierbei gelten jedoch die gleichen Einschränkungen wie für die übrigen Tests zur Strukturfestigkeit: die ermittelten Werte gelten streng genommen nur für die Beanspruchung in der durch den Aufbau vorgegebenen Form. Bei praktischer Beanspruchung (z.B. Biegung des Substrates) können die Schichten völlig unterschiedlich reagieren. Außerdem ist hier der apparative Aufwand sehr hoch und die Probe muss fest mit dem Transfermedium verbunden werden. Dadurch entfällt der typische Vorteil der berührungslosen Arbeitsweise von Lasern.

### 1.3.2 SAW – Technik

Unter dem Handelsnamen „LaWave ®“ wurde eine Messmethode entwickelt, bei welcher durch kurze Laserpulse (z.B. $N_2$- Laser, $\tau$ = 0,4ns, Q = 0,4mJ) Oberflächenwellen generiert werden [Schneider98]. Ähnliche Ansätze wurden auch bereits früher in der Mikrowellentechnik beschritten [Hess89]. Oberflächenwellen werden in der Elektrotechnik für den Aufbau so genannter SAW- Filter genutzt (SAW: Surface Acoustic Wave). Dabei werden durch z.B. piezoelektrische Schallgeber Oberflächenwellen erzeugt, und durch die Substrateigenschaften ein gewünschter Frequenzgang am Detektor eingestellt [Korries00].
Bei dem LaWave –Verfahren wird ein akustischer Signalzug durch Laserbestrahlung erzeugt. In mindestens zwei verschiedenen Entfernungen vom Auftreffpunkt des Laserpulses auf der Probe wird unter Einsatz piezoelektrischer PVDF – Foliensensoren dessen Verlauf gemessen. Durch Anwenden der Fourier Transformation auf die Amplitudenkurve des Signals kann so die Laufzeit einer bestimmten Frequenz und damit die Geschwindigkeit dieser Frequenzkomponente ermittelt werden.
Wird dieser Vorgang für alle Frequenzen durchgeführt, ergibt sich die Dispersionskurve für die Ausbreitung der akustischen Wellen im Material (s. Bild 1-4). Die aus den experimentellen Daten errechnete Dispersionskurve wird anschließend an eine theoretische Kurve angepasst und so die Materialparameter berechnet.
Tritt keine Dispersion auf, haben alle Frequenzen die gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Signalzug hat bei Vernachlässigung der Dämpfung zu verschiedenen Zeiten gleiche Form und Dauer. Dies ist normalerweise bei Oberflä-

chenwellen der Fall, die nicht vom Untergrund beeinflusst werden (z.B. [Bergmann74]).

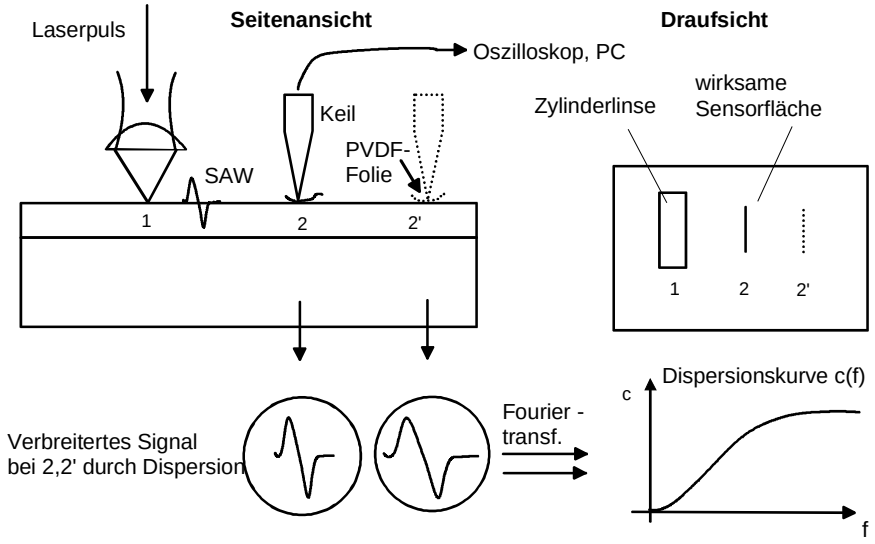



**Bild 1-4: Prinzip des LaWave Verfahrens. Der fokussierte Laserstrahl kurzer Dauer (0,4ns) erzeugt akustische Wellen (bei 1). Durch Verwendung von Zylinderlinse und Keil (2, 2') wird eine linienförmige Anordnung erreicht. Der eigentliche Sensor (PVDF- Folie) wird mit Hilfe des Keils auf die Probe gedrückt. Es wird an mindestens zwei Stellen gemessen. Die dargestellten Signalzüge werden durch Mittelung aus fünfzig bis hundert Pulsen gewonnen und anschließend Fourier – transformiert. Es ergibt sich die Dispersionskurve, die an eine theoretische Kurve angepasst wird, um die gewünschten Materialparameter zu ermitteln.**

Oberflächenwellen (Rayleigh- Wellen) dringen jedoch nur im Bereich der Wellenlänge in das Material ein (1/e- Amplitudenabfall). Im breiten Phasenspektrum einer kurzen Anregung sind damit solche Wellen enthalten, die nur in der Schicht propagieren, aber auch solche, die praktisch nur im Substrat verlaufen. Bei einer 10µm starken Schicht ist dann die Grenze für reine Oberflächenwellen bei einer Wellenlänge kleiner 10µm anzusetzen. Bei 1000m/s Schallgeschwindigkeit ergibt sich daraus eine Frequenz von 100 MHz. Alle niedrigeren Frequenzen penetrieren mehr oder weniger in das Substrat hinein.

Ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit in Substrat und Schicht verschieden, ergibt sich eine Dispersionskurve. Für sehr niedrige Frequenzen zeigt die Steigung dieser Kurve den E- Modul des Substrates. Für sehr hohe Frequenzen wird der E- Modul der Beschichtung abgebildet. Wegen der wechselseitigen Abhängigkeit der Größen können auch Poissonzahl oder Schallgeschwindigkeiten ermittelt werden, wenn die jeweils anderen Werte bekannt sind.

Da die schwachen akustischen Emissionen von starkem Rauschen überlagert werden, werden in der Praxis die Signalzüge aus etwa fünfzig bis einhundert Einzelpulsen gemittelt (z.B. Zeitmittelungsfunktion – time avarage - am Oszilloskop).

Das Verfahren wird beispielsweise für die Qualitätssicherung von Wafern aus der Halbleiterindustrie angewendet [IWS01], [hk/dir01]. Es wurde auch versucht, einen

Bezug zur Haftfestigkeit herzustellen, da anzunehmen ist, dass Informationen nicht nur über Schicht und Substrat, sondern auch über die sie verbindenden Grenzflächen enthalten sind. Eine rein qualitative Vergleichsuntersuchung hat jedoch keine signifikanten Ergebnisse erbracht, was mit der schwer theoretisch beschreibbaren Modellbildung zur Haftfestigkeit begründet wird [Ollendorf99]. Das typische Anwendungsfeld für die LaWave Technik ist die Messung des E- Moduls von dünnen Verschleißschutzschichten wie DLC (diamond like carbon) oder TiN.

## 1.4 Ergänzendes zur Nutzung photoakustischer und photomechanischer Wechselwirkung

Die Entdeckung des photoakustischen Effektes geht auf Alexander Graham Bell im Jahre 1880 zurück. Er bemerkte, dass Sonnenlicht eine akustische Emission hervorruft, wenn es durch eine rotierende Lochscheibe getaktet auf eine Substanz fällt, welche sich in einem Glasröhrchen befindet und dieses Röhrchen mit dem Hörtrichter eines Grammophons verbunden ist [[Bell81] in West83]. Für diesen Effekt, der auf der Expansion der absorbierenden Substanz durch schnelles Aufheizen beruht, gab es zunächst keine umsetzbare technische Anwendung (vgl. Bild 1-5).

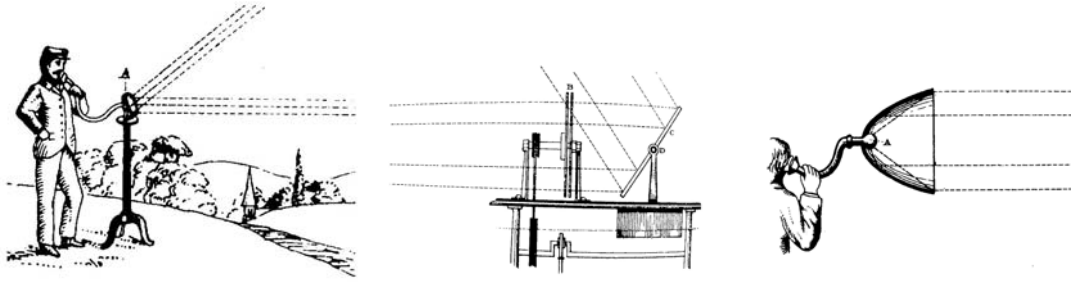


**Bild 1-5: Frühe Gedanken zur Nutzung photoakustischer Wechselwirkung (um 1880). (Abbildungen aus [Topical79]).**

Erst in den siebziger und achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts versuchte man die Entdeckung von Bell technisch durch Entwicklung der photoakustischen Spektroskopie (PAS) zu verwerten.

Als „Pionier“ ist hier in erster Linie Allan Rosencwaig zu nennen [Rosencwaig73], [West83], [Clelland83], [Hess89], [Topical79]. Ähnlich wie in optischen Spektrometern wurden in kommerziell erhältlichen photoakustischen Spektrometern breitbandige Lichtquellen eingesetzt (z.B. 300W Xe- Bogenlampe). Durch Verwendung von Monochromatoren können einzelne Wellenlänge selektiert und auf die Probe gelenkt werden, welche sich in der photoakustischen Zelle befindet (Bild 1-6). Insgesamt ergibt sich dann ein materialtypisches photoakustisches Spektrum. Typisch ist außerdem eine zeitliche Modulation der Bestrahlung mit Frequenzen von bis zu einigen zehn kHz, so dass ein mit dieser Frequenz moduliertes Signal aufgezeichnet wird.

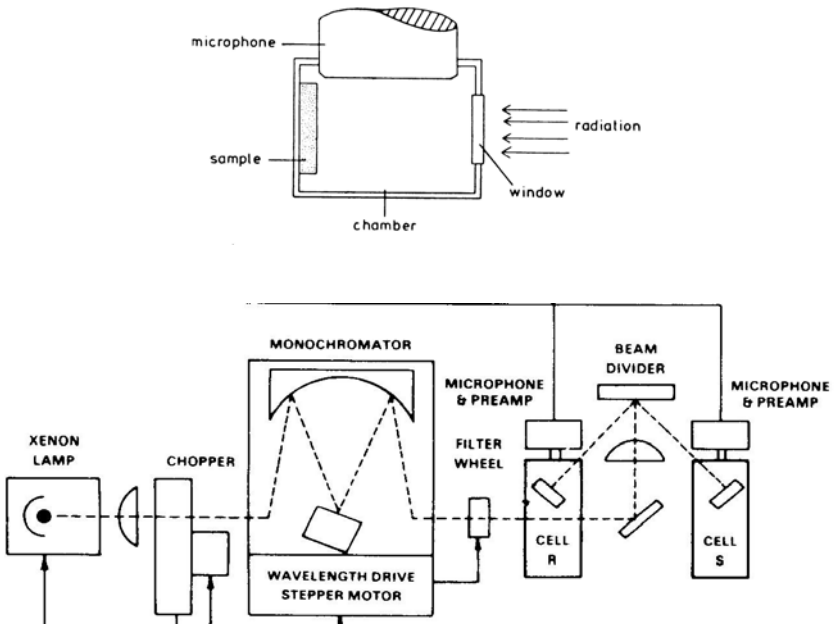



**Bild 1-6: Zur Photoakustischen Spektroskopie. Oben ist die Detektoreinheit mit Probe in der mit Gas gefüllten Probenkammer zu sehen. Der untere Bildteil zeigt den Aufbau des Gilford R-1500 Spektrometer Abbildungen aus [edt], [Gilford] ca. 1980.**

Wird die inkohärente Lichtquelle durch getaktete oder gepulste Laserstrahlung ersetzt, lässt sich nicht nur die Signalstärke erhöhen, sondern auch eine hohe örtliche Auflösung einstellen. Hieraus hat sich insbesondere durch Arbeiten von Gerd Busse das Verfahren der optoakustischen Mikroskopie entwickelt [Busse80],[Busse81]. Eine photoakustische Zelle kann im Übrigen auch zur Messung der Pulsenergie von gütegeschalteten Lasersystemen genutzt werden [Bongartz99].

Der photoakustische Effekt wurde von Rosencwaig durch das Konzept der Wärmewellen erklärt. Demzufolge werden ähnliche Verfahren auch als thermische Verfahren bezeichnet [Rosencwaig75], [Rosencwaig76].

Um Verwechselungen zu vermeiden sei auf den akustooptischen Effekt hingewiesen. Unter diesem Begriff wird die Beeinflussung der optischen Eigenschaften (Brechzahl) eines Materials durch akustische Wellen verstanden. Eine verbreitete Anwendung hierzu ist die akustooptische Modulation in gütegeschalteten Lasern. Für mögliche medizinische Anwendungen wurden in den letzten Jahren intensiv die sich ergebenden akustooptischen Wechselwirkungen bei der simultanen Übertragung von Laserstrahlung und Ultraschall durch Glasfasern untersucht [Tschepe95], [Mbamou01], [Mbamou02].

Eine in der Medizintechnik entwickelte und zum photoakustischen Anwendungsgebiet gehörende Technik ist die optoakustische Differenzierung biologischer Gewebe. Hierbei wird die menschliche Haut unterhalb der Zerstörschwelle mit Laserpulsen bestrahlt und optoakustische Wellen mit geringem Druck (~100mbar, ca. 5ns Signal-

breite) erzeugt. Da der Nd:YAG- Laserstrahl relativ tief in das Gewebe eindringt (mm- Bereich), werden mehrere Hautschichten gleichzeitig erreicht und zur akustischen Emission angeregt. Die Signalzüge werden wieder mit Hilfe von PVDF- Folien registriert, wofür teilweise spezielle Handstücke entwickelt wurden [Lubatschowski00], [Lohmann98].

Als weiteres Beispiel eines etablierten medizinischen Verfahrens sei die Zertrümmerung von Körperkonkrementen durch Laserstrahlung nach dem Verfahren „intrakorporale Stoßwellenlithotripsie“ genannt. Die zu entfernenden Konkremente (z.B. Gallensteine, Nierensteine) werden dabei durch laserinduzierte Schockwellen in möglichst kleine und ungefährliche Trümmer zerlegt [Helfmann92].

Lasergenerierte Oberflächenwellen werden genutzt, um dünne Schichten und schnelle, nicht optische Vorgänge zu untersuchen. Um hohe Frequenzen mit einigen zehn MHz bei gutem Rausch- Signal- Verhältnis zu erzeugen, gibt es verschiedene Ansätze unter Verwendung modengekoppelter Lasersysteme oder mit hohen Frequenzen über die Probe laufender Interferenzmuster [Matsuda00], [Matsuda01], [Yamanaka93],[Sato03].

Eine Untersuchung zur theoretisch minimalen Ablationsenergie durch Nutzung thermoelastischen Stresses findet sich in [Koulikov01]. Neben allgemeinen Fragen der Effizienz zielten die Untersuchungen an dünnen metallischen Filmen darauf ab, Kriterien für einen möglichst energiesparenden Abtrag von Deckschichten aufzuzeigen.

# 2 Beschreibung eines Probenstandards

Die Mehrzahl der Experimente für diese Arbeit wurden mit gütegeschalteten Nd:YAG- Lasern an Lacken und lackähnlichen Beschichtungsstoffen durchgeführt. Als Probenstandard wurde schließlich ein schwarzer Alkydharzlack gewählt, der auf metallischen Substraten, auf Quarzglas und auf Floatglas aufgebracht wurde. Zum Beschichten wurde überwiegend eine selbstgebaute Lackschleuder (englisch: spin coater) eingesetzt (siehe 2.2) Die Wahl des Probenstandards geschah aus folgenden Überlegungen heraus:

- Ursprung der Arbeit bei der Beobachtung von Ablationsvorgängen während der Bestrahlung von lackierten Flächen
- Einfach zu beschaffen, einfach anzuwenden und kostengünstig
- Modellsystem für stark absorbierende Partikel unterschiedlicher Größe in schwach absorbierender Matrix
- Variation der optischen Eigenschaften durch Mischen, Wahl anderer Farben und veränderte Schichtdicken möglich
- Strukturfestigkeit sollte durch Einstellen der Applikationsbedingungen skalierbar sein (Schichtdicke, Substratvorbereitung, Temperatur etc.)
- Ergebnisse werden als repräsentativ für eine Klasse von Schicht- Substrat – Systemen angesehen

Die Substrate wurden teils aus praktischen Überlegungen, teils wegen der industriellen Bedeutung ausgewählt. Metalle sind in der Technik häufig eingesetzte Substrate für Beschichtungen. Weniger häufig finden sich transparente Substrate. Diese erlauben jedoch eine Variation hinsichtlich des Energieeintrags: die Laserstrahlung durchläuft zunächst das Substrat, bevor sie grenzflächennah absorbiert wird [Beyer03],[Reichstein03].

Im Folgenden werden zunächst die Zusammensetzung des Alkydharzlackes und der Einfluss der Pigmente erläutert, danach die Herstellung der Proben beschrieben. Eine Darstellung der anhand dieser Proben ermittelten Materialkennwerte schließt dieses Kapitel ab.

## 2.1 Zusammensetzung von Alkydharzlacken

Nach Art ihrer Zusammensetzung unterscheidet man zwischen Alkydharzlacken, Acryllacken, Wasserlacken, Lösungsmittellacken (z.B. Nitrozelluloselacke, Schellack) und Reaktionslacken (Polyesterlacke, Polyurethanlacke). Die Verarbeitung von Lacken geschieht durch Streichen, Spritzen, Gießen, Walzen, Fluten oder Tauchen. Allein in Deutschland gibt es über 500.000 verschiedene Lackrezepturen [Lackinstitut00] und die genaue Mischung der Inhaltsstoffe bleibt zumeist das Geheimnis der

Hersteller. Die Grundrezeptur ist für die jeweiligen Typen jedoch sehr ähnlich und in Tabelle 1 für schwarze Alkydharzlacke aufgeführt.

| Funktionelle Komponente | Material im Probenstandard | Bemerkungen |
|---|---|---|
| Bindemittel | Alkydharz z.B. Rizinenalkyd evtl. gemischt mit Ölen und Fettsäuren | Namensgeber für Kunstharzlack, unterschieden wird in kurz- mittel- und langölige Kunstharze |
| Lösungsmittel | z.B. Xylole (Toluol) | Aushärtung ist ein Kombiprozess aus Verdunstung des Lösemittels und chemischer Vernetzung (benötigt Sauerstoff) |
| Pigmente | Ruß oder Graphit sowie Beimischungen von $Fe_2O_3$ (2 -3%), z. T. auch synthetische Pigmente, evtl. $TiO_2$ | Typische Partikelgröße < 20µm Typischer Gehalt: 5 % (Masse) [Binder04], [Siegfried04] |
| Additive | Organische und anorganische Füllstoffe | z.B. Duftstoffe, Füllstoffe, Inhibitoren (der Vernetzung) |

**Tabelle 1: Bestandteile von Kunstharzlacken, im Besonderen eines schwarzen Alkydharzlackes.**

Alkydharze gehören zur chemischen Klasse der Polyester mit charakteristischen {-CO-O} -Gruppen. Hergestellt werden Alkydharze durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Alkoholen [Brockhaus82]. Das Aushärten geschieht durch chemische Reaktion mit Luftsauerstoff (Vernetzung) und durch Verdunsten des Lösemittels.
Folgenden Eigenschaften kennzeichnen Alkydharzlacke:

- gute Haftung auf dem Untergrund,
- gute Beständigkeit gegen Wasser
- schnelle Trocknung,
- gute Verarbeitung,
- keine Witterungsbeständigkeit,
- kein Schutz gegen Chemikalien
- geringe Umweltverträglichkeit

Im Vergleich zu wasserlöslichen Lacken, die eine bessere Umweltverträglichkeit aufweisen, wird Alkydharzlacken ein besseres Eindringen in Holz, eine bessere Benetzbarkeit, sowie größere mechanische Beständigkeit zugeschrieben.
Für schwarzen Lack stehen als Pigmente Ruß (kostengünstig) oder Graphit zur Verfügung. Typisch sind dabei Anteile von fünf Gewichtsprozenten. Ruß entsteht bei Verbrennungsprozessen, während Graphit aus natürlichen Vorkommnissen stammt.
Sowohl Graphit als auch Ruß werden vor der Verwendung gemahlen. Typische Korngrößen liegen bei Werten kleiner 20µm. In der Qualitätskontrolle wird dieses

durch keilförmige Spalte überprüft [Binder04], [Siegfried04]. Die maximale Größe der Partikel ist also groß im Verhältnis zur Wellenlänge eines Nd:YAG – Lasers von 1064nm (~1µm). Daneben finden sich jedoch zahlreiche Partikel mit kleineren Durchmessern, die auch im Bereich der Wellenlänge liegen können (vgl. Bild 2-1 und Bild 2-2).

Der Anteil an Lösemitteln variiert stark mit der Verwendung. Pulverlacke benötigen gar keine Lösemittel (Aufschmelzen bei der Beschichtung), während Einbrennlacke einen hohen Lösemittelanteil von 70 bis 80% aufweisen können [Binder04]. Die hier verwendeten Lacke für den Heimwerkerbedarf haben mittlere Lösemittelanteile von 30- bis 40 %.

Mit der Verteilung der Graphit- oder Rußpartikel bringt man bei Bestrahlung im Wesentlichen drei lokale optische Phänomene in Verbindung (Bild 2-1, siehe auch 2.3 optische Eigenschaften):

- starke Absorption an Partikeln
- Lichtstreuung an kleinen Partikeln, geometrischen Inhomogenitäten und Mikrostrukturen
- Beugung zwischen eng benachbarten Partikeln oder an den Rändern der Partikel

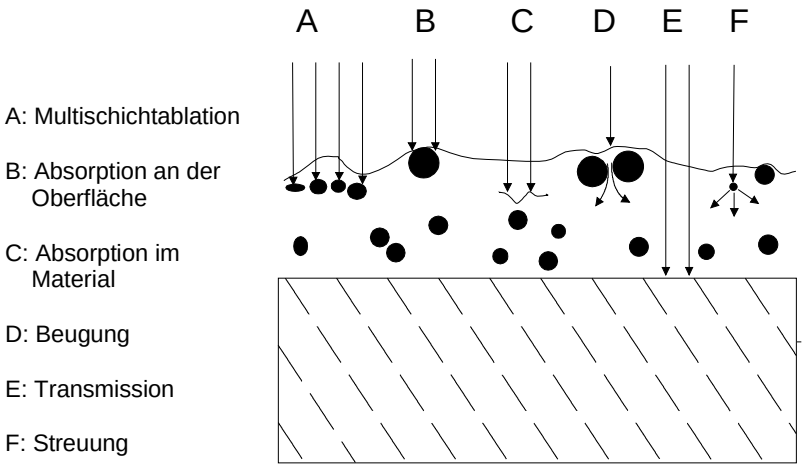



**Bild 2-1: Zu erwartende lokale Effekte bei der vorderseitigen Bestrahlung des Modellsystems.**

Der typische Anteil an Pigmenten in schwarzem Lack liegt bei etwa 5 Massenprozent vor dem Trocknen [Binder04], [Siegfried04]. Bei Annahme der Dichte des Bindemittels von 1100 kg/m³ und 2250 kg/m³ für Graphit (vgl. Kapitel 2.3) ergibt sich ein auf das Volumen bezogener Anteil von etwa 2,2%. Nach dem Trocknen hat sich das Gewicht der Pigmente nicht verändert, die einbettende Matrix hat durch Verdunstung des Lösemittels an Volumen und Gewicht verloren. Der Gewichtsverlust beträgt nach eigenen Verdunstungsversuchen etwa 35%. Damit ergibt sich eine Steigerung des prozentualen Massenanteils von 5/100 auf 5/65 = 7,7%.

Bild 2-2 zeigt eine Aufnahme mit Lichtmikroskop. Dazu wurde schwarzer Alkydharzlack mit transparentem Lack verdünnt und auf ein Mikroskopglas gestrichen. Liegt die Schärfeebene des Mikroskops auf der Oberfläche der Probe, sind allenfalls aus der Oberfläche herausragende Pigmentanteile auszumachen. Durch Variieren der Fokuslage kann man jedoch die Größe der Pigmente abschätzen. Dazu betrachtet man den größten Durchmesser, unter welchem der Rand eines Pigmentes bzw. der dort sichtbare Lichtsaum noch möglichst scharf erscheint.

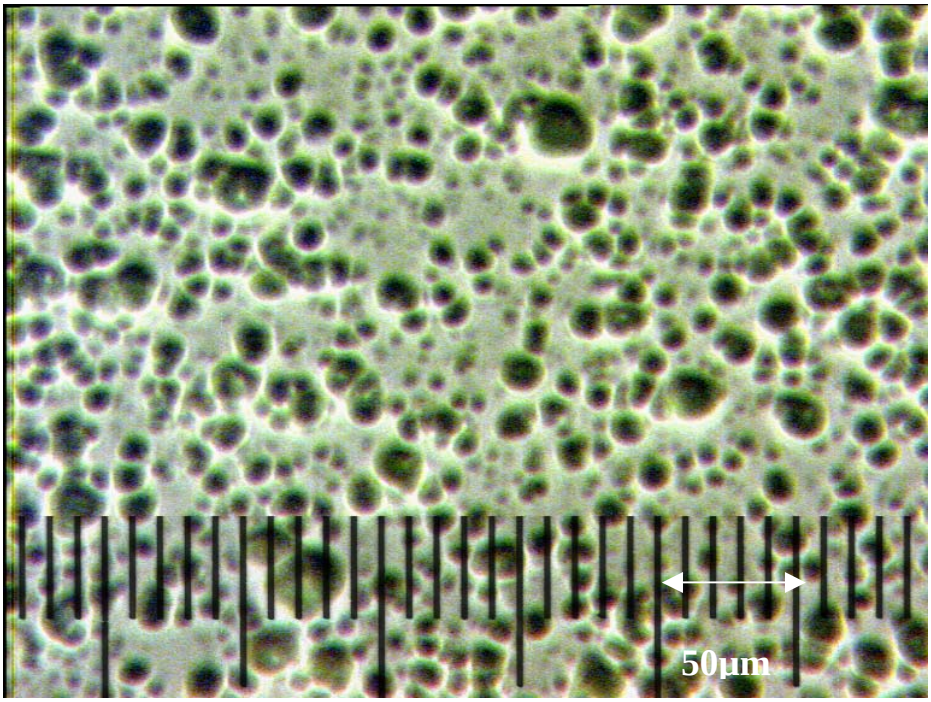



**Bild 2-2: Lichtmikroskopische Aufnahme von Partikeln (Graphit oder Ruß) in verdünnter Matrix aus transparentem Alkydharzlack und 0,16 Massenprozent schwarzem Lack (vor dem Trocknen). Der Abstand zweier Teilstriche beträgt 10µm. Durch Variation der Fokuslage kann der Durchmesser der Partikel abgeschätzt werden, der bei Werten kleiner 20µm liegt.**

## 2.2 Probenherstellung

Die vorgestellten Untersuchungen beziehen sich größtenteils auf Schichtdicken im Bereich einiger 10µm. Daneben wurden dickere Schichten bis zu 500µm durch Auftupfen der Farbe auf Silikon erzeugt. Als Substrate wurden Quarzglas, Floatglas, Aluminium, Kupfer sowie Acrylglas gewählt. Eine Standardprobe mit den Abmaßen 40mm x 40mm x 1mm mit Spuren der später erfolgten Bearbeitungen durch Ritztest und Laserbestrahlung zeigt Bild 2-3.

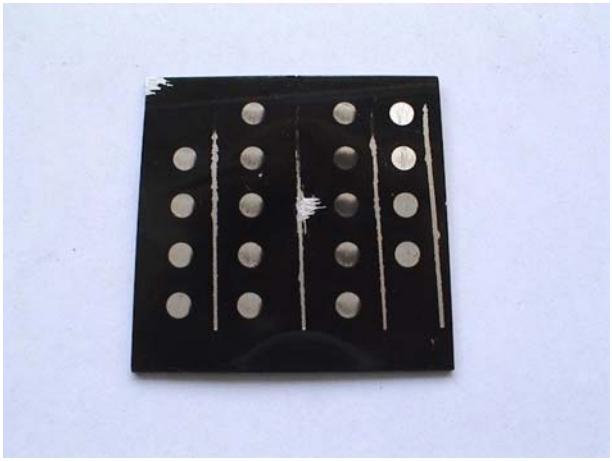


**Bild 2-3: Standardprobe 40mm x 40mm, Al- Substrat. Die Beschichtung entstand durch Aufschleudern von Alkydharzlack (siehe 2.3.2). Auf der Probe sind Ritzspuren mechanischer Tests (s. Kapitel 3) und durch Laserbestrahlung abgetragene Bereiche (Kapitel 5) zu sehen.**

### 2.2.1 Herstellung von Lackfilmen ohne Substrat

Formen aus Silikon eignen sich gut zur Herstellung dickerer Lackfilme von einigen hundert Mikrometern Stärke (siehe Bild 2-4). Solche Lackfilme erlauben die Charakterisierung des Materials ohne Einfluss eines Substrates. Durch die sehr geringe Haftung des trockenen Lackes kann der Lackfilm bei nicht zu spröden Lacken vom Rand her abgezogen werden. Das Auftragen erfolgt durch Sprühen, Streichen oder Tupfen. Erst bei ausreichender Schichtdicke bildet sich ein zusammenhängender Film.

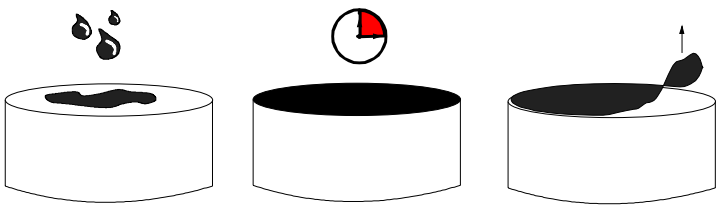


**Bild 2-4: Prinzip der Herstellung dickerer Lackfilme mit bis zu einigen hundert µm Stärke. Nach dem Trocknen lassen sich die Filme (Durchmesser 50mm) vom Silikonsubstrat abziehen.**

### 2.2.2 Probenherstellung mit der Lackschleuder

Zur Herstellung beschichteter Proben wurde im Rahmen eines Praktikums eine Lackschleuder nach folgenden Gesichtspunkten aufgebaut [Reichstein02].

- Kugelgelagerter, direkt angetriebener Drehteller, Durchmesser 60mm
- Optische Messung der Drehzahl durch Loch in der Welle und Photodiode
- Drehmomentübertragung durch Spiralfeder erlaubt Ausgleich von Achsversatz
- Drehzahlen zwischen +100 bis 6000/min einstellbar, manuelles Anfahren, Halten etc.
- Probengröße 40mm x 40mm, kleiner (z.B. 1 Zoll) durch Aufkleben möglich
- Rahmenlose Halterung der Proben
- Aus vorhandenen Komponenten aufgebaut

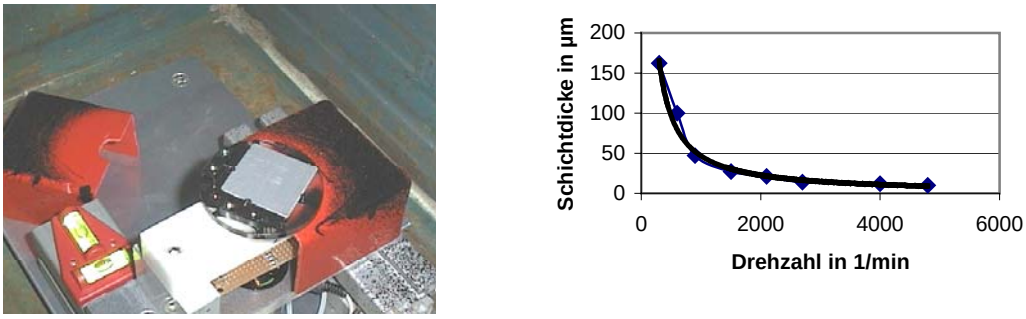



**Bild 2-5: Links: Detailansicht des Drehtellers mit quadratischer Aluminiumprobe (40mm x 40mm) und teilbarem Spritzschutz. Rechts: Qualitativ typische Kurve „Schichtdicke über Drehzahl", die quantitativ jedoch nur für einen bestimmten Lack bei einer bestimmten Temperatur gilt.**

Die in Bild 2-5 rechts dargestellte Kurve „Schichtdicke über Drehzahl" ist als Beispiel zu verstehen, da unterschiedliche Viskositäten der Lacke bei gleicher Drehzahl zu unterschiedlichen Schichtdicken führen.

*Bemerkung:*

Obwohl die Schichtdicken teilweise unterhalb der maximalen Pigmentdurchmesser liegen, wurden unter dem Lichtmikroskop keine weit aus der Oberfläche herausragenden Pigmente beobachtet. Vermutlich werden die Partikel mit größerer Masse, ähnlich wie in einer Zentrifuge, stärker nach außen hin und damit über den Probenrand hinaus beschleunigt. Dort, wo die Partikel gegen Luft und nicht gegen die Alkydharzmatrix beschleunigt werden, sind zudem geringere Gegenkräfte vorhanden, was zu einer komplexen hydrodynamischen Bewegung der Partikel führen kann. Es wurden jedoch keine Untersuchungen zur genaueren Klärung dieser Frage angestellt.

## 2.3 Optische Eigenschaften von Alkydharzlack

Grundlegend für die optische Wechselwirkung ist mit den auf die Energie oder die Leistung bezogenen Graden für Absorption A, Reflexion R und Transmission T die Energieerhaltung

$$A + R + T = 1$$

**Gl. 2-1.**

Mit Hilfe eines Triax 320 Spektrometers mit vorgeschaltetem Reflexionsvorsatz (nur senkrecht von der Oberfläche reflektiertes Licht gelangt in die Messöffnung) wurde die senkrechte Reflexion des schwarzen Alkydharzlackes gemessen. Je nach Probenort lag sie bei maximal 2,5 %, meistens jedoch deutlich unter 1% und ist damit vernachlässigbar.
Ein Grund für die Wahl des Modellsystems war die hohe Absorption der Pigmente des schwarzen Lackes. Schichten bis etwa 20µm sind dennoch teilweise lichtdurchlässig, wie Bild 2-6 zeigt.
Bei Farbstofflösungen und biologischen Geweben mit hoher lokaler Absorption kann der Absorptionskoeffizient durch Summation der Produkte von Wirkungsquerschnitten $\sigma_i$ verschieden großer absorbierender Teilchen mit der jeweiligen Absorberkonzentration $c_{Ai}$ ausgedrückt werden [Roggan97]. Da die Verteilungsfunktion der Pigmente nicht bekannt ist, wird die Absorption hier nur durch Transmissionsmessungen bestimmt.
Bei einem System Alkydharzmatrix- Pigmente ist zunächst von Interesse, ob in lateralen Dimensionen im mm- Bereich und bei Schichtdicken im Bereich der maximalen Pigmentdurchmesser überhaupt ein exponentieller Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Absorption in Analogie zum Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz der Form

$$I(z) = (1 - R) \cdot I(z = 0) \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

**Gl. 2-2**

besteht. Dabei ist I die Intensität (Leistungsdichte) in W/cm², R der Reflexionsgrad, z- die Eindringtiefe und $\alpha$ der Absorptionskoeffizient. Die Kurve rechts in Bild 2-6 bestätigt die Anwendbarkeit des Beerschen Gesetzes anhand einer Messung der (kollimierten) Transmission. Das Licht einer Kaltlichtquelle durchleuchtet Floatglas mit darauf aufgeschleuderten Lackschichten unterschiedlicher Stärke. Der Si- Detektor (Solarzelle) auf der Rückseite der Proben liefert einen linear von der auftreffenden Lichtleistung abhängenden Kurzschlussstrom [Dietrich04]. Dieser liegt mit der ge-

gebenen Kaltlichtquelle zwischen 400µA ohne Beschichtung und ~ 2µA bei 20µm Schichtdicke.

Der aus der Trendlinie in Bild 2-6 abgelesene Absorptionskoeffizient von $\alpha = 3762/cm$ gilt zunächst nur für die spektrale Empfindlichkeit der Solarzelle in Zusammenhang mit dem Frequenzspektrum der Kaltlichtquelle.

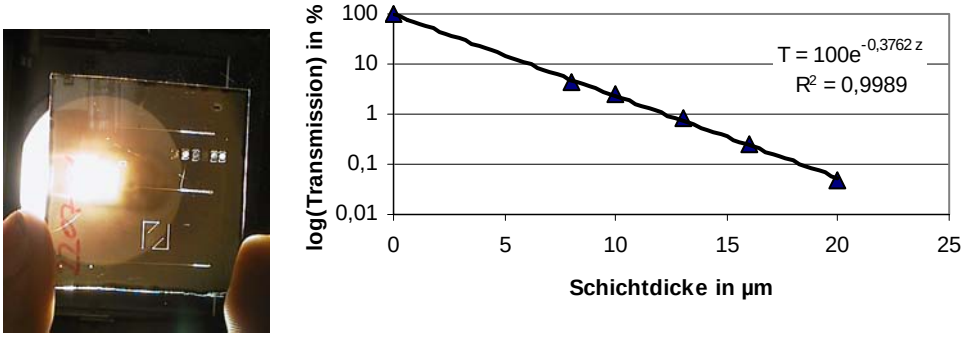



**Bild 2-6: Mit einer Lackschleuder hergestellte Probe mit 13µm Schichtdicke. Ungeachtet der Wirkung der Partikel zeigt die Aufnahme mit Hintergrundbeleuchtung, dass das Material makroskopisch als homogen absorbierendes Material betrachtet werden kann. Die Kurve rechts im Bild wurde mit Hilfe eines Silizium- Detektors (Solarzelle, D = 10mm) und Messen des Kurzschlussstroms bei Durchleuchten verschiedener Proben mit einer Kaltlichtquelle aufgenommen. Es ergibt sich eine zum Beerschen Gesetz analoge, exponentielle Abhängigkeit.**

Um den Absorptionskoeffizient für die in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen der unterschiedlichen Lasersysteme zu berechnen, verwendet man zweckmäßigerweise Spektrometer. Mit den Voraussetzungen nach Bild 2-6 genügt dazu die Messung an einer Schichtdicke.

Bild 2-7 zeigt die Transmissionskurve $\alpha(\lambda)$ eines schwarzen Alkydharzlackes mit mittlerer Schichtdicke von 13µm, aufgezeichnet mit dem Spektrometer „Lambda 2“ der Firma Perkin Elmer. Dabei wurde das Spektrum von 300nm bis 1100nm durchfahren. Die Schichtdicken wurden teils mittels einer Messuhr (Fa. Käfer, 1µm Auflösung), teils mit Lichtmikroskop (Fa. Zeiss) gemessen. Am Lichtmikroskop gelingt die Bestimmung der Schichtdicke mit größter Genauigkeit, wenn ein Querschnitt der Schicht betrachtet wird. Durch die integrierte Skala (Lineal) im Okular des Mikroskops kann die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von etwa 1-2 µm bestimmt werden.

Da ein breiter Wellenlängenbereich durchfahren werden sollte, wurde Quarzglas als Substrat gewählt, das im nahen UV- transparent ist. Eine unbeschichtete Probe dient jeweils als Referenz (engl.: blank).

In Bild 2-7 sind die ermittelten Werte für die Transmission T in Prozent aufgetragen.

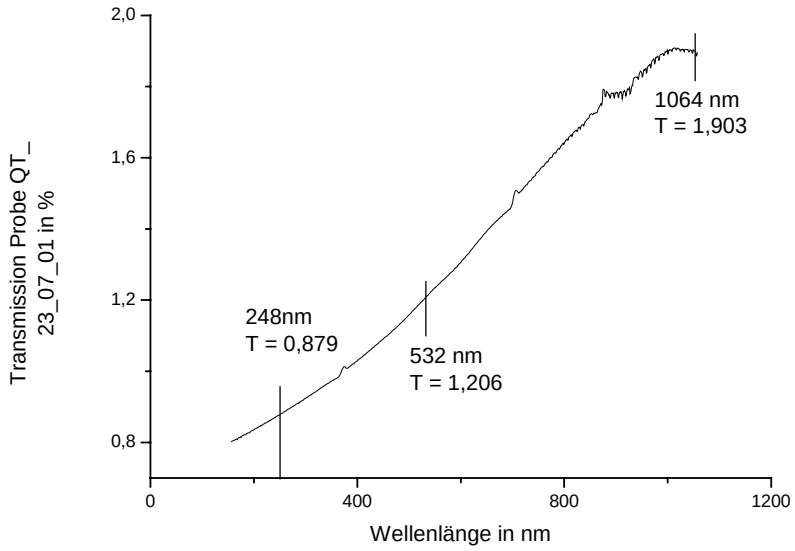



**Bild 2-7: Transmissionskurve α(λ) des schwarzen Alkydharzlackes. Substrat Quarzglas. Schichtdicke 13µm. Angetragen ist die prozentuale Transmission für drei ausgesuchte Wellenlängen (248nm Excimer, 532nm frequenzverdoppelter Nd:YAG- Laser, 1064nm Grundwellenlänge des Nd:YAG – Laser).**

Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aus den Werten für die Transmission wird das Beersche Gesetz (R = 0) unter Berücksichtigung von $T = 100 \cdot I(z)/I_0$ nach α aufgelöst:

$$\alpha = -\frac{1}{z} \cdot \ln(0{,}01 \cdot T)$$

**Gl. 2-3.**

Die Ergebnisse für drei lasertypische Wellenlängen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Für den Nd:YAG Laser in der Grundwellenlänge 1064nm wird in Kapitel 4 mit dem Wert α = 3000/cm gerechnet.

| Wellenlänge in nm | Absorptionskoeffizient α in 1/cm |
|---|---|
| **248** | **3642** |
| **532** | **3398** |
| **1064** | **3047** |

**Tabelle 2: Absorptionskoeffizienten für drei ausgesuchte Wellenlängen (Nd:YAG – Laser, 2. Harmonische des Nd:YAG, KrF-UV- Excimer Laser).**

Der Vergleich mit Bild 2-6 zeigt, dass die mit der Solarzelle gemessene Transmission (gleiche Schichtdicke) bei ~ 1%, also im Bereich des für die Wellenlänge von 532nm gemessenen Wertes für die Transmission liegt.

Zwar ist die Solarzelle im nahen Infrarot (IR) am empfindlichsten, durch das Wärmefilter der verwendeten Kaltlichtquelle sind aber geringere Anteile langwelliger Strahlung im Spektrum enthalten.
Der Absorptionskoeffizient wurde vergleichsweise auch für transparenten, seidenmatten Lack bestimmt und liegt in der Größenordnung 25/cm.

### 2.3.1 Streuung

Insbesondere bei schwach absorbierenden und stark streuenden Medien sind Streuung und Vorzugsrichtung der Streuung für eine genauere Charakterisierung der Materialien zu berücksichtigen (z.B. [Mie08], [Roggan97], [Weniger04]).
Messen von Reflexion und Transmission allein berücksichtigt z.B. seitlich gestreutes Licht weder als reflektiertes, noch als transmittierendes Licht. Wird Licht so gestreut, dass es dadurch teilweise an einem Detektor vorbeiläuft, misst man den totalen Schwächungskoeffizienten $\mu_t = \mu_s + \mu_a$ ( Streukoeffzient + Absorptionskoeffizient).
Das die (seitliche) Streuung zwar für die optischen Eigenschaften des Alkydharzlackes insgesamt von Bedeutung ist, nicht aber für die spätere Modellvorstellung, ergibt sich neben der hohen Absorption aus den geometrischen Verhältnissen nach Bild 2-8. Die Zylinder sind dabei gedanklich aus einer Beschichtung herausgetrennt, haben den Durchmesser des Laserstrahls und die Höhe der Schichtdicke. Der im Bild links dargestellte Zylinder entspricht eher den Verhältnissen bei den durchgeführten Experimenten. Es ist nicht anzunehmen, dass ein nennenswerter Strahlungsanteil durch Streuung seitlich aus dem bestrahlten Volumen entweicht.

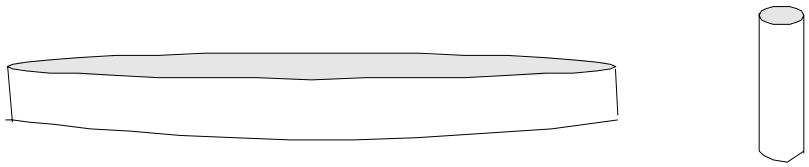


**Bild 2-8: Bei großen Strahldurchmessern (Durchmesser der Zylinder) im Vergleich zur Schichtdicke (Höhe der Zylinder) wird der durch Streuung seitlich aus dem bestrahlten Zylinder austretende Strahlungsanteil vernachlässigbar. Typische Verhältnisse D/h liegen in dieser Arbeit bei 100:1 bis ~ 1000:1.**

Obwohl das Spektrometer wegen des Abstandes zwischen Probe und Detektor von einigen cm eher den totalen Schwächungskoeffizienten registriert, braucht im Hinblick auf die im Volumen deponierte Energie bei der Laserbearbeitung keine Unterscheidung getroffen werden. Nach den Bild 2-8 zu Grunde liegenden Überlegungen und unter Berücksichtigung der geringen Reflexion wird der gestreute Lichtanteil noch im Prozessvolumen praktisch vollständig absorbiert.
Die Streuung wird nach diesen Überlegungen vernachlässigt und die Anwendbarkeit des Lambert- Beerschen Gesetzes nach Gl. 2-2 angenommen.

### 2.3.2 Brechungsindex

Transmissionskurven lassen sich zur Bestimmung des über einen gewissen Wellenlängebereich gemittelten Brechungsindex (Brechzahl) heranziehen, wenn sie ausreichende Modulation zeigen. Die Modulationen sind eine Folge von Interferenzen zwischen Reflexen an den Grenzflächen. Da die Proben mit schwarzem Lack keine deutlichen Modulationen zeigten (zu starke Absorption und damit unterschiedliche Intensitäten der interferierenden Teilstrahlen), wurde die Brechzahl näherungsweise an transparentem, seidenmattem Alkydharzlack des gleichen Herstellers bestimmt. Für die Messung wurde das Triax 320 Spektrometer verwendet und der Wellenlängenbereich von 850nm bis 980 nm durchfahren.

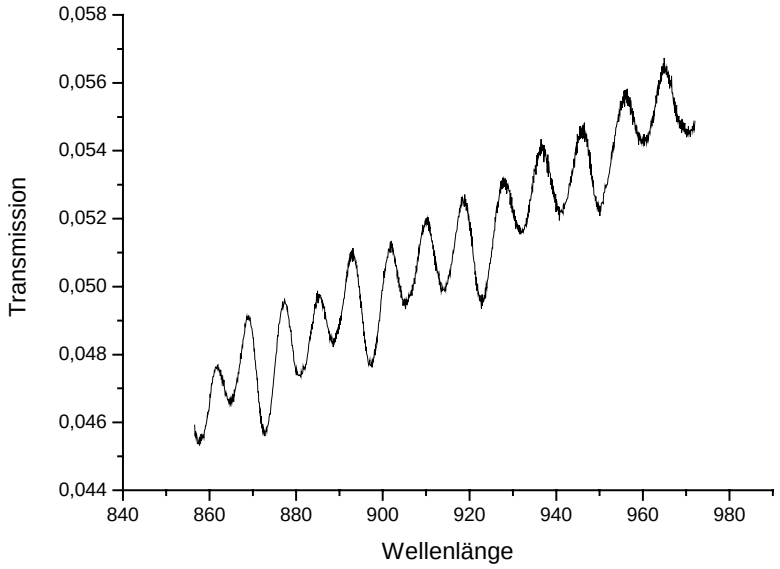



**Bild 2-9: Transmissionskurve für eine Probe mit transparentem Alkydharzlack (beliebige Einheiten, Transmission nicht geeicht). Die Modulation ist eine Interferenzerscheinung zwischen zweifach an Grenzflächen reflektierter Strahlung.**

Die Auswertung erfolgt nach dem Formalismus

$$n = N \cdot \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot d \cdot (\lambda_2 - \lambda_1)}$$

**Gl. 2-4**

[Perkin]. Dabei ist N die Anzahl der Minima (Maxima) zwischen den Wellenlängen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ und d die Schichtdicke. Aus Bild 2-9 ergibt sich N = 12, $\lambda_1$ = 861nm, $\lambda_2$ = 1055nm, d = 13µm und daraus n = 1,79 ~ 1,8.

Der auf die Intensität bezogene Reflexionsgrad R beim Übergang von Medium 1 zu Medium 2 wird bei senkrechtem Lichteinfall aus

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

**Gl. 2-5**

berechnet (z.B. [Gerthsen02], [Jenkins57]). Mit der Brechzahl der Luft $n_1 = 1$, wird für die Grenzfläche Luft (Index 1)- Alkydharzlack (Index 2) R = 8,2% ~ 8%. Für die Grenzfläche Floatglas-Alkydharz ist R = 0,7% ($n_{Float}$ ~ 1,52) und für den Übergang Quarzglas - Alkydharz wird R = 1,1 % ($n_{Quarz}$ ~ 1,46). Floatglass entspricht in etwa Borosilikat Kronglas (BK-7), Quarz entspricht reinem $SiO_2$, Brechzahlen aus [Mbamou02].

Zunächst scheint hier ein Widerspruch zur Messung der senkrechten Reflexion mit dem Triax Spektrometer vorzuliegen, wo die Reflexion bei maximal 2,5% lag. Hierbei wurden aber an stark absorbierenden schwarzen Proben gemessen, wodurch der Brechungsindex nicht mehr reell ist. Der ermittelte Wert gilt daher nur für die Ausbreitung in der Alkydharzmatrix ohne Absorption durch die Pigmente.

Zur Fehlerabschätzung: die Schichtdicke wurde mit einer Genauigkeit besser 5% gemessen (Lichtmikroskop), durch die Festlegung von N geht nur die Ablesegenauigkeit bzw. die Genauigkeit des Spektrometers bezüglich der Angabe $\lambda_1$ und $\lambda_2$ in den Fehler ein. Bei einem Wellenlängenbereich von etwa 150nm (800nm bis 950nm) können die Werte mit etwa 1 -2 nm Genauigkeit bestimmt werden. Die Genauigkeit der Bestimmung der Brechzahl liegt dann bei ca. 7%. Dies entspricht einer Abweichung von n um +- 0,13, angegeben wird n = 1,8 +-0,15.

## 2.4 Mechanische Eigenschaften von Alkydharzlacken

Experimente zur Bestimmung der Materialkennwerte sind im Anhang erläutert, da diese nur indirekt zum Thema beitragen. Hier soll nur kurz auf das unterschiedliche Verhalten bei schneller und bei langsamer Belastung eingegangen werden. Lacke zeigen wie viele Kunststoffe typisches Relaxionsverhalten, wenn sie vorgespannt werden. In Bild 2-10 ist zu sehen, dass bereits nach wenigen Sekunden die Spannung zurückgeht, wenn ein eingespannter Lackstreifen auf hier 20N vorgespannt und der Vorschub einer Zugmaschine dann gestoppt wird (Beschreibung der Zugmaschine in Kapitel 3). Nach 18 Sekunden ist die Spannung von 20N auf 10,4N zurückgegangen, hat sich also in etwa halbiert.

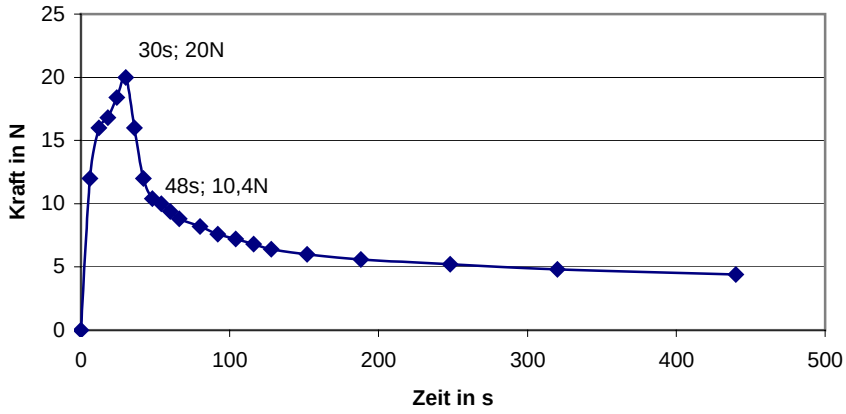



**Bild 2-10: Relaxion einer mit 20N vorgespannten Probe (Lackstreifen 8mm breit, 23mm Einspannlänge). Ab F = 15N macht sich schon während des Zuges die Relaxion bemerkbar. Etwa 18s nach Stoppen des Vorschubs ist die Spannung auf die Hälfte zurückgegangen.**

Dies bedeutet, dass langsamen Prozessen bei Alkydharzen andere Kennwerte zu Grunde liegen als schnellen. Bild 2-11 vergleicht die Zugfestigkeit in N/mm² für Lackstreifen bei Vorschüben der Zugmaschine von 60mm/min und 600mm/min.

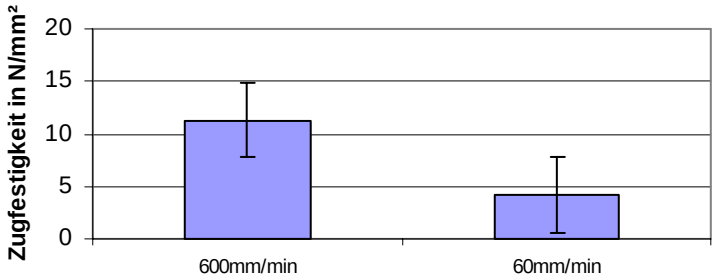



**Bild 2-11: Vergleich der Zugfestigkeit bei v = 60mm/min und v = 600mm/min (rechts). Angetragen ist der aus fünf Werten ermittelte Standardfehler.**

Im Falle langsamer Beanspruchung werden niedrigere Werten bei der Zugfestigkeit (und höhere bei der Bruchdehnung) ermittelt. Da der Prozess der Laserbearbeitung

sicher als ein schneller Prozess anzusehen ist, werden die auf größere Prozessgeschwindigkeiten bezogenen Werte herangezogen. Zwar wird in Kapitel 6 gezeigt, das die Schallschnelle in Folge laserinduzierter akustischer Emissionen oft wesentlich geringer als 10mm/s ist, es treten aber sehr viel höhere Beschleunigungen dv/dt auf.

## 2.5 Materialkennwerte

In Tabelle 3 sind die Werte zusammengefasst, die für eine spätere Modellrechnung benötigt werden. Die Spalte Genauigkeit bezieht sich auf die Genauigkeit der einzelnen tatsächlich durchgeführten Messungen (systematische Fehler). Andere Alkydharzlacke können deutlich abweichende Materialparameter aufweisen.

| **Bezeichnung** | **Symbol** | **Wert** | **Einheit** | **Genauigkeit** | **Vergleich Graphit** | **Verfahren** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Dichte | $\rho$ | 1100 | $kg/m^3$ | +- 5% | 2250 | Wiegen eines def. Volumens |
| Poissonzahl | $\mu$ | 0,19 | | +10% | | Zugversuch an Streifen, langsamer Vorschub |
| E-Modul | E | 0,44 | GPa | +- 10% | | Zugversuch an Streifen, schneller Vorschub |
| Spezifische Wärmekapazität | c | 1700 (100°C) | J/kgK | +- 30% | 710 (20°C) 940 (100°C) 1890 (1000°C) | Kalorische Mischungsversuche |
| Wärmeleitfähigkeit | K | 0,25 | W/mK | k. A. | 90 (100 °C) 46 (1000°C) | Abgeschätzt aus Kennwerten anderer Kunststoffe |
| Thermischer Volumen- Ausdehnungskoeffizient | $\gamma$ | $150 \cdot 10^{-6}$ | 1/K | k.A | $8 \cdot 10^{-6}$ | Abgeschätzt aus Kennwerten anderer Kunststoffe |
| Absorptionskoeffizient (sw = schwarz) | $\alpha$ | 3000 (1064nm, sw) 3600 (248 nm, sw) 25 (1064nm, transparent) | 1/cm | +-5 % | | Siehe 2.3.1 |
| Brechzahl (für transparenten Lack ) | n | 1,8 | | +- 0,15 | | Siehe 2.3.1 |

**Tabelle 3: Darstellung der für Entwicklung der Modellvorstellung der Laser- Material- Wechselwirkung in Kapitel 4 bestimmten oder abgeschätzten Materialkennwerte. Der Hinweis in der Genauigkeitsangabe k. A. (keine Angabe) gilt für aus anderen Stoffen abgeschätzte Werte (siehe auch Fehlerbetrachtung im Anhang).**

Trotz der weiten Verbreitung der Lacke sind nur wenige Informationen über Materialeigenschaften verfügbar. Daher wurden einige Kennwerte selbst bestimmt oder

durch Vergleich mit Stoffen abgeschätzt, denen ähnliche Eigenschaften zugeschrieben werden. Hersteller der hier verwendeten Lacke sind Herbol®, Alpina®, Glasurit® und Bahr®. Da hier keine Produkttests und auch keine Bewertung eines Herstellers erfolgen, sind die jeweiligen Hersteller in der Folge nicht weiter benannt und gegebenenfalls die Lacke mit Lack 1, Lack 2 usw. bezeichnet.

# 3 Mechanische Tests zur Bestimmung der Strukturfestigkeit

Aus den zahlreichen möglichen Tests [DIN97] wurden zwei herausgegriffen und in ähnlicher Form auf das Standardsystem und vergleichbare Beschichtungen angewendet. Es handelt sich dabei um den Stirnzugtest in Anlehnung an DIN EN 582 sowie einen Ritztest, einer Weiterentwicklung verschiedener und in ISO 14577 1-3 normierter Eindringtests. Ein Grund für die weite Verbreitung von Ritztests sind die unterschiedlichen Belastungsarten der Schicht. Zunächst werden hohe Anpressdrücke erreicht, so dass man auch harte Schichten prüfen kann. Der in Vorschubrichtung vor dem Eindringkörper liegende Schichtteil wird „geschoben“, der dahinter liegende „gezogen“, so dass eine Kombination unterschiedlicher Beanspruchungsarten vorliegt. Das Versagensbild einer Schicht enthält mehrere interpretierbare charakteristische Merkmale.

Bei Stirnzugversuchen wird die Schicht auf Zug belastet. Dies ist eine anschauliche und leicht interpretierbare Belastung, die ein einfaches Umrechnen in N/mm² und einen Vergleich zwischen gleichen Schicht- Substrat- Systemen erlaubt. Es muss dann der Erfahrung entspringen, ob eine im Stirnzugversuch ermittelte höhere Zugfestigkeit der Grenzfläche auch zu höherer Festigkeit bei andersartigen Beanspruchungen im praktischen Gebrauch führt.

## 3.1 Beschreibung der Zugmaschine

Die für die mechanischen Vergleichstests benutzte Zugmaschine UPM 81565 der Firma Frank arbeitet mit Zuggeschwindigkeiten zwischen 0,6mm/min und 600mm/min. Der maximale Verfahrweg z liegt bei 1m.

Die Traverse ist über zwei Spindeln geführt und kann mit verschiedenen Kraftaufnehmern ausgestattet werden ($F_{max}$ = 1kN). Innerhalb der Kraftaufnehmer bewirken Kräfte eine Änderung des elektrischen Widerstandes von in Brückenschaltung angeordneten Dehnmessstreifen. Bild 3-1 zeigt die Traverse mit einer 100N Kraftmessdose und der Einspannvorrichtung.

Die Genauigkeit beträgt laut Hersteller 1%. Die Zugmaschine zeigt bei der stets verwendeten 100N Messdose Kräfte mit einer Auflösung von 1mN an. Die Wegauflösung beträgt 1µm. Das Ablesen von Weg, Zeit und maximaler während eines Zyklus auftretende Kraft kann am Display erfolgen, alternativ können Zeit - Kraft oder Weg – Kraft Diagramme auf einem x-y- Schreiber ausgegeben werden.

**Bild 3-1: Ansicht der Zugmaschine Frank UPM 81565. Unter der Traverse links im Bild ist die Kraftmessdose zu sehen, rechts das Bedienfeld.**

## 3.2 Ritztest

Zur Kennzeichnung dünner und harter Verschleißschutzschichten wurden industrielle Geräte entwickelt, bei welchen die aufgebrachten Kräfte im nN- Bereich und die Eindringtiefen im Sub- nm- Bereich liegen können. Hersteller solcher als Nanoindenter bezeichneten Geräte sind z.B. die Firmen MTS, Fischer oder Hysitron.
Da die Geräte nicht zur Verfügbarkeit standen und wegen der Eigenschaften der zu untersuchenden Proben, wurde eine eigene Variante eines Ritztests aufgebaut.
Wie auch bei kommerziell erhältlichen Geräten wird eine Feder durch den Vorschub einer geeigneten Vorrichtung- hier die Zugmaschine- gespannt. Die Feder greift an einem 1:1 Hebel an, so dass die Auslenkung der Zugmaschine in einen steigenden Druck einer abgerundeten Nadel auf die Probe umgesetzt wird (Bild 3-2).
Dies entspricht – ohne Vorschubbewegung in x- Richtung- zunächst dem Aufbau eines Eindringtests (engl. IIT: Instrumented Indentation Test). Die Nadel ist aus ungehärtetem Stahl und im Vergleich zum industriellen Test weicher und größer (Radius der handpolierten Spitze ca. 0,25mm, bei Diamantprüfkörpern etwa 0,1µm bis 150µm). Außerdem finden sich an der Nadel keine Schneidkanten zum seitlichen Durchdringen der Schicht (vgl. Bild 3-3). Wegen der relativ dicken und weichen zu messenden Schichten sowie der Möglichkeit, beschädigte Spitzen leicht ersetzen zu können, schien diese Art des Prüfkörpers besonders geeignet.

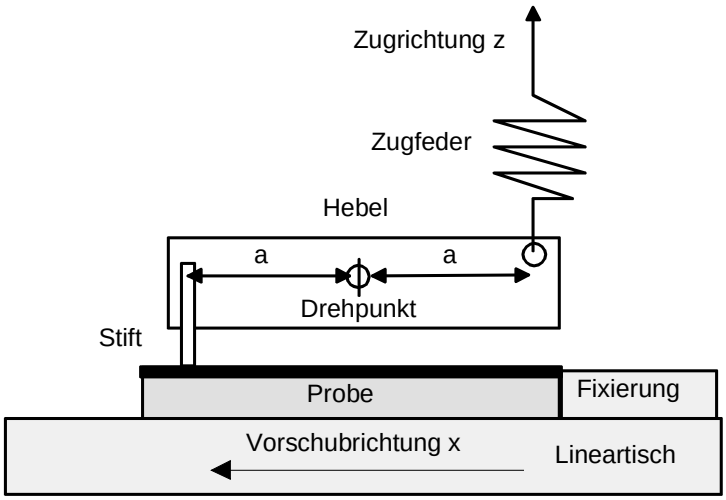



**Bild 3-2: Prinzip der Anordnung und der Kraftübertragung beim Ritztest. Der Hebelarm zur Kraftübertragung beträgt a = 25mm. Die Kraft auf den Stift ist C ˙ z (C ist die Federrate in N/mm). Bei Schichtdicken << 1mm drückt der Stift praktisch senkrecht auf die Probe.**

Durch eine zusätzliche Vorschubbewegung in x-Richtung erweitert man den Eindringtest zu einem Ritztest. Dazu fixiert man die Probe auf einem Lineartisch und stellt konstante Vorschubgeschwindigkeiten in x- und z- Richtung ein (Bild 3-3 links).

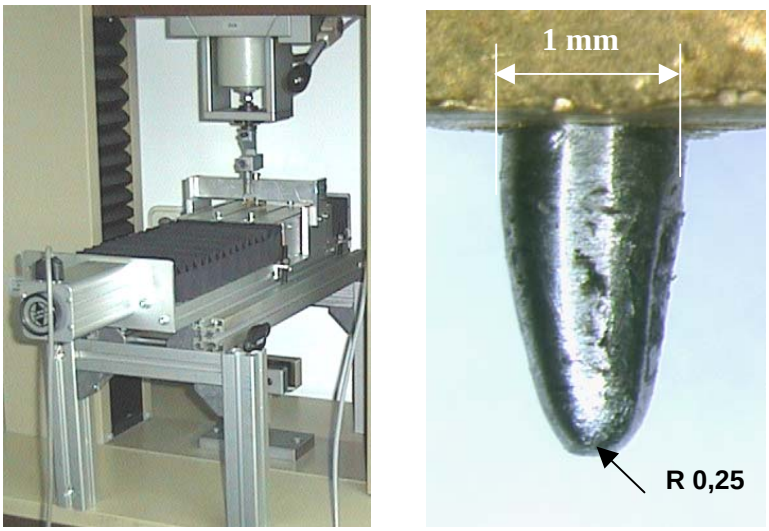



**Bild 3-3: Vorschubachse (ISEL- Lineartisch) und Stahlstift in vergrößerter Darstellung. Der Spitzenradius (handpoliert) entspricht etwa dem halben Stiftdurchmesser (R ~0,25mm, $D_{Stift}$ = 1mm). Am unteren Bereich sind bereits geringe Abnutzungserscheinungen zu sehen.**

Die Zugkraft F ist der Verschiebung in z- Richtung proportional, die Proportionalitätskonstante ist die Federrate C

$$F = C \cdot z$$

**Gl. 3-1.**

Durch den 1:1 Hebel wirkt die eingeleitete Zugkraft auf der Probe als Druckkraft. Zwar könnte die Zugmaschine auch direkt auf eine Druckfeder wirken, dabei bestünde aber die Gefahr des Ausknickens oder zumindest einer unsymmetrischen Krafteinleitung.
Infolge des gleichzeitig mit der Zugbewegung aktivierten Vorschubs in x- Richtung entsteht auf der Probenoberfläche eine Schleifspur, die an einer bestimmten Stelle durch die Beschichtung bricht. Diese Länge wird als kritische Länge $L_K$ bezeichnet, die dazugehörige kritische Kraft $F_{krit}$, soll ein Maß für die Strukturfestigkeit sein [Haefer87].
Zug- und Vorschubgeschwindigkeit ($v_{Zug}$, $v_{Tisch}$) sowie die Federrate, gehen in die Berechnung der auf die Probe wirkenden Anpresskraft ein:

$$F_{Krit} = C \cdot \frac{v_{Zug}}{v_{Tisch}} \cdot L_K$$

**Gl. 3-2.**

Die Vorschubgeschwindigkeit des Lineartisches betrug $v_{Tisch}$ = 1mm/s. Drei Messungen pro Probe ließen genug Zwischenraum für eine nachfolgende Laserbearbeitung. Die Messstrecke betrug maximal 30mm. Erfolgte nach 30mm kein Schichtdurchbruch, wurde die Zuggeschwindigkeit verdoppelt. Werte für die Zuggeschwindigkeit lagen zwischen $v_{Zug}$ = 0,1mm/s und 0,4mm/s. Regelmäßige Kontrolle und das Säubern der Spitze von Lackresten begleiteten die Durchführung.
Ein ursprünglicher Grund für die Wahl des Ritztests ergab sich aus einer Theorie zur Angabe der Haftfestigkeit in der Einheit N/mm² [Haefer87]. Wie bereits einleitend erwähnt ist aber die Bestimmung der Haftfestigkeit durch einen Kennwert in N/mm² kritisch zu bewerten, wenn nicht gleichzeitig die Art der Belastung und das Erscheinungsbild der erzeugten Ritzspur interpretiert werden. Nach einer mündlichen Mitteilung gibt die Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) keine Haftfestigkeitswerte in einer bestimmten Einheit als Messergebnisse an Kunden weiter. Stets werden eine mikroskopisch ausgewertete Ritzspur und der Zustand des Messmittels mit angegeben [Griepentrog04].
Vor diesem Hintergrund wird hier die kritische Kraft als Vergleichswert herangezogen, was nur bei der realisierten Variante mit den gewählten Geometrien aussagekräftig ist.

### 3.2.1 Bestimmung der Federkennlinie

Für die Versuche wurde eine Spiralfeder als Zugfeder benutzt. Um die Kraftwerte F nach Gl. 3-2 berechnen zu können, wurde die Federkennlinie in 0,1mm- Schritten aufgezeichnet.

Bild 3-4 zeigt, dass die Federkennlinie durch zwei Steigungen gekennzeichnet ist. Bei kleinen Verschiebungen und Kräften beträgt der Wert für die Federrate ~7N/mm, bei Verschiebungen größer 1mm (Kräfte > 7N) wird C = 3,3N/mm, wobei ein Versatz (Y-Achsenabschnitt) von 4N zu addieren ist (vgl. Bild 3-4). Bei Verschiebungen größer 3mm bleibt die Federkennlinie linear. Einsetzen von $\Delta z = 1mm$ ergibt eine Abweichung beider Kurven von 0,3N (4,2%), die hier toleriert wird.

Die relativ steife Feder wurde gewählt, um den Messbereich der 100N – Kraftmessdose gut ausnutzen zu können. Die vermutliche Ursache für die Nichtlinearität ist eine Vorspannung im Material.

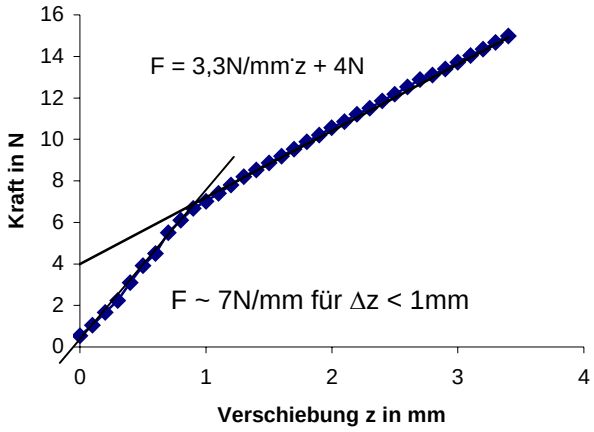



**Bild 3-4: Zur Bestimmung der Federrate C. Bei Verschiebungen kleiner 1mm wird eine größere Federrate gemessen. Daher wird zur Bestimmung der Kraft F nach Gl. 3-2 die Konstante F = 4N addiert, wenn die Verschiebung > 1mm ist, was bei praktisch allen Versuchen der Fall war. Ursache für die zweigeteilte Kennlinie sind vermutlich Eigenspannungen in der Feder.**

### 3.2.2 Auswertung der kritischen Kräfte bis zum Schichtdurchbruch

Zwei Standardproben mit Ritzspuren sind Bild 3-5 dargestellt.

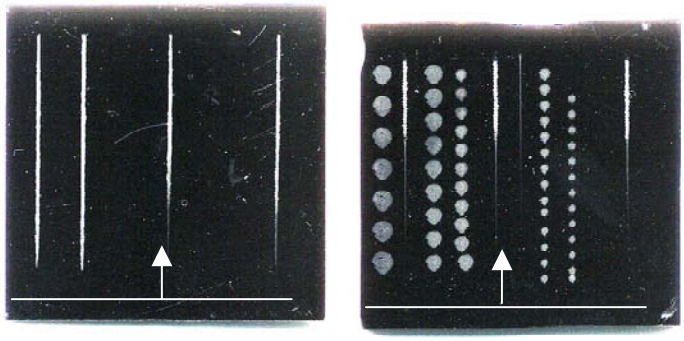


**Bild 3-5: Standardproben mit Ritzspuren, links ohne, rechts mit Spuren der Laserablation. Das Substratmaterial links im Bild ist Aluminium, rechts Floatglas. Der Ritztest beginnt „unten“.**

Bei der Auswertung des Ritztests nach der kritischen Kraft fällt zunächst die starke Streuung der Messwerte auf. Dies gilt sowohl für Messungen bei identisch hergestellten Proben als auch innerhalb ein – und derselben Probe. Ein Beispiel für die Streuung zeigt Bild 3-6. Es wurden auf einer 40mm x 40mm messenden Probe acht Ritztests durchgeführt. Offenbar ist hier die Strukturfestigkeit zur Mitte hin größer, allerdings tritt bei anderen Proben auch der umgekehrte Fall auf.

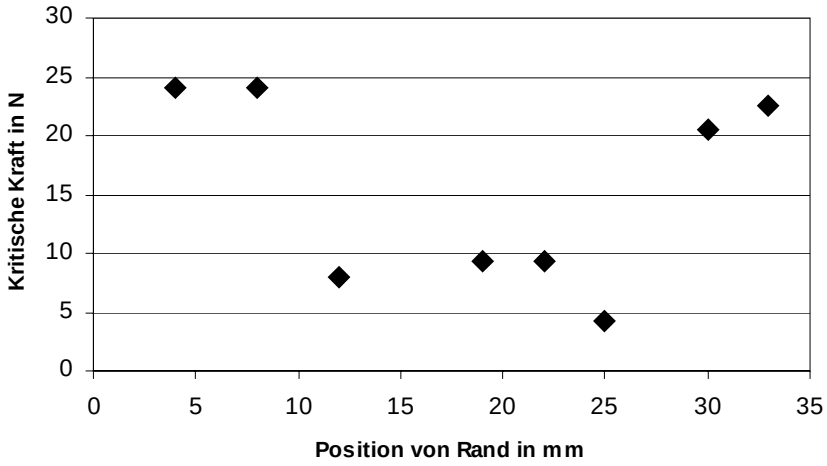



**Bild 3-6: Beispiel für die starke Streuung innerhalb ein- und derselben Probe.**

Für jede einzelne Probe wurden die Mittelwerte $\overline{F}_{krit}$ aus n kritischen Kräften $F_{krit_i}$ und die Standardabweichung $\sigma$ nach

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i}^{n} \left( F_{krit_i} - \overline{F}_{krit} \right)^2}$$

**Gl. 3-3**

berechnet. Die hier angegebene prozentuale oder relative Standardabweichung $\sigma_{rel}$ ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Standardabweichung und Mittelwert $\overline{F}_{krit}$:

$$\sigma_{rel} = 100 \cdot \frac{\sigma}{\overline{F}_{krit}}$$

**Gl. 3-4.**

Bild 3-7 und Bild 3-8 zeigen Mittelwerte jeder Probe, aufgetragen über die prozentuale Standardabweichung für schwarzen Lack auf Glas und Aluminium. Nach Bild 3-7 ist die Tendenz zur Streuung der Messergebnisse geringer, wenn die kritische Kraft steigt. Insgesamt ist die Streuung jedoch so hoch, das die Angabe der Strukturfestigkeit mit einer großen Unsicherheit behaftet ist.

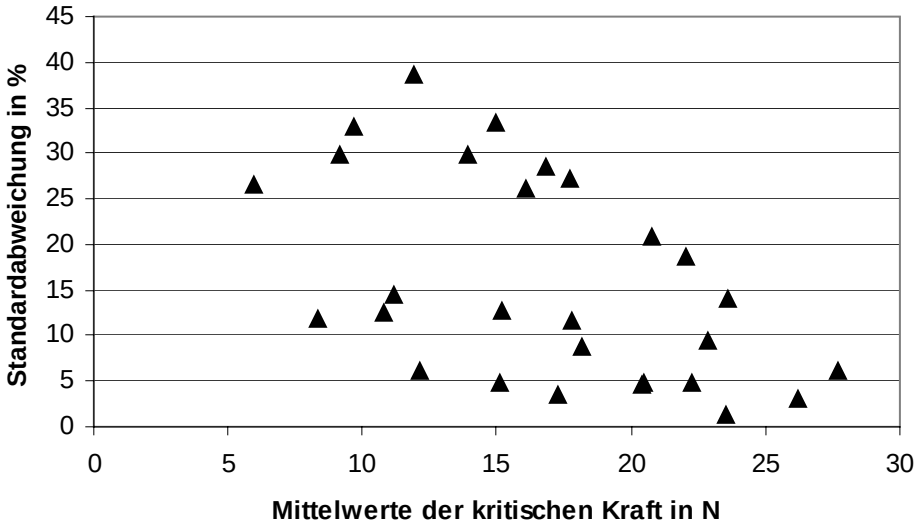



**Bild 3-7: Glassubstrate. Relative Standardabweichung nach Gl. 3-4 über Mittelwerten der kritischen Kraft ( Gl. 3-2 ) für eine Probe. Es wurden 27 Proben berücksichtigt. Es zeigt sich eine Korrelation in der Art, dass die relative Standardabweichung bei höheren kritischen Kräften geringer wird. Es bleibt jedoch eine große Streuung der Messergebnisse.**

Um einen Einfluss des Abstandes der Ritzspur von der Mitte der Probe aus zu beurteilen (Probenherstellung mit Lackschleuder), wurden die Mittelwerte für die jeweiligen Positionen „links, mitte, rechts“ getrennt bestimmt. Die Unterteilung „links, rechts“ ist künstlich, da es keine objektive Unterscheidung gibt (rotationssymmetrischer Belackungsprozess) und wird daher zu „Rand“ zusammengefasst. Die Ergebnisse der Mittelwertbildung aus allen Proben sind in Bild 3-9 und Bild 3-10 dargestellt.

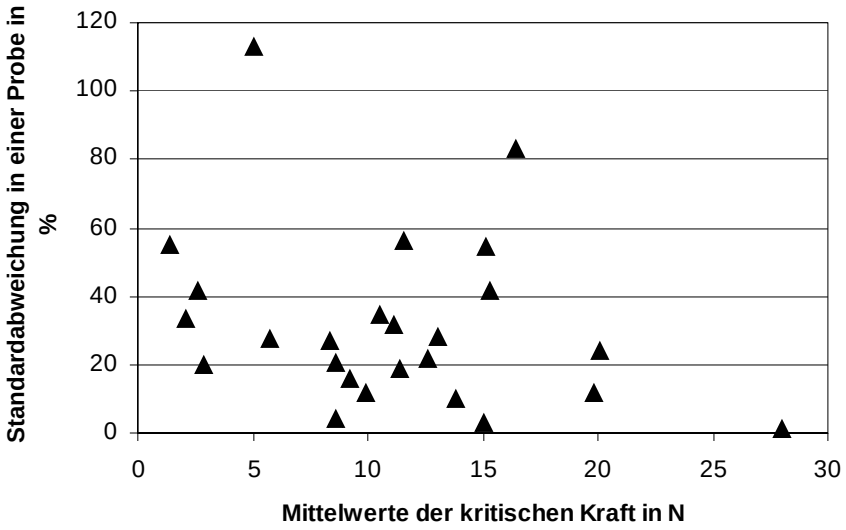



**Bild 3-8: Aluminium Substrate. Prozentuale Standardabweichung über Mittelwert der kritischen Kraft für eine Probe. Es wurden 25 Proben berücksichtigt. Es zeigt sich keine eindeutige Korrelation zwischen Streuung und Messwert.**

Für Aluminium wird eine erhöhte Festigkeit in der Mitte der Substrate gemessen, für Glas am Rand. Da sich die Werte aber nicht sehr stark unterscheiden, scheint eine getrennte Betrachtung des Bereiches der Proben statistisch nicht sinnvoll.

Die Ergebnisse führen zu dem Gedanken, die Laserbearbeitung zum Vergleich möglichst in der Nähe einer Ritzspur durchzuführen und bei starken Standardabweichungen in einer Probe nicht den Mittelwert, sondern den Wert der nächstgelegenen Ritzspur zu Grunde zu legen.

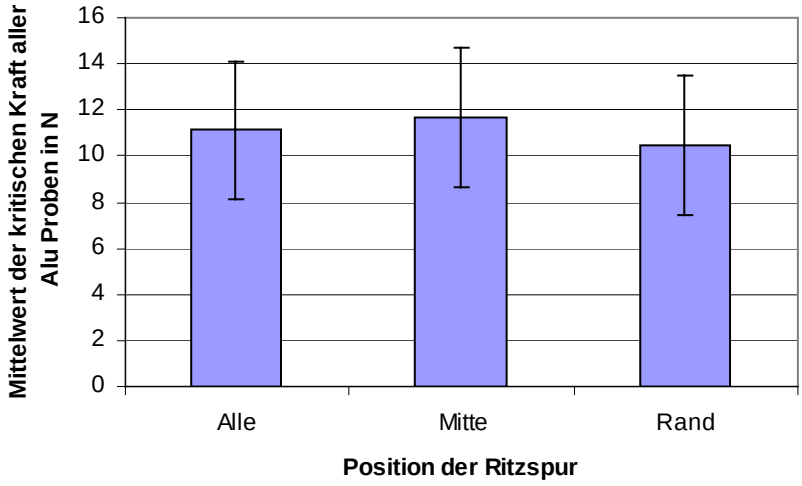



**Bild 3-9: Globale Mittelwerte der kritischen Kraft bei Aluminium Substraten unterschieden nach dem Ort des Ritztests. Es wurden die Mittelwerte aus 25 untersuchten Proben zu Grunde gelegt und die maximale Standardabweichung von +- 3N (bezogen auf alle Mittelwerte) angetragen.**

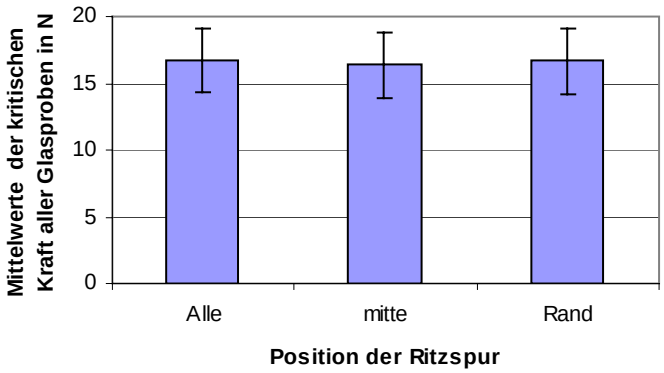



**Bild 3-10: Mittelwerte der kritischen Kraft bei Glassubstraten in Abhängigkeit des Ortes der Ritzung aus 29 Proben mit schwarzem Lack. Die Standardabweichung aus allen Mittelwerten ist 2,4N. Es kann keine Ortsabhängigkeit abgelesen werden.**

Einen Vergleich der Ergebnisse für drei verschiedene Substrate zeigt Bild 3-11. Es wurden jeweils die Mittelwerte aus allen verfügbaren Daten gebildet und die absoluten Standardabweichungen als Legende hinzugefügt (Zahlen in Klammern). Da für Kupfer nur drei Proben ausgewertet wurden, ist die Darstellung als eine Ergänzung zu sehen.

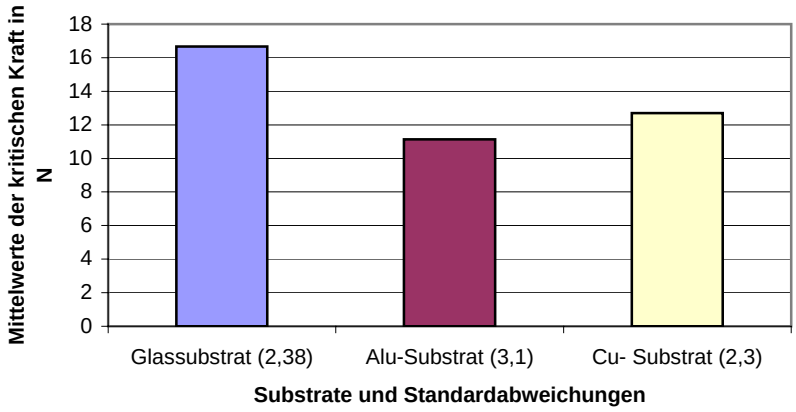



**Bild 3-11: Vergleich der ermittelten mittleren kritischen Kräfte für drei unterschiedliche Substrate. Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung an.**

Es wurde versucht, durch Schleifen der metallischen Substrate mit verschiedenen Körnungen (P240, P320, P800) unterschiedliche Haftbedingungen einzustellen. Den Vergleich zeigt Bild 3-12. Zu erwarten wäre, dass die gröbere Körnung (P240) auch zu einer besseren mechanischen Verzahnung und erhöhter Strukturfestigkeit führt. Diese Reihe ist aber aus Bild 3-12 nicht abzulesen. Für Aluminium ergeben die Mittelwerte das Gegenteil dessen, was erwartet wurde, für Kupfer ergibt sich gar keine Reihe.

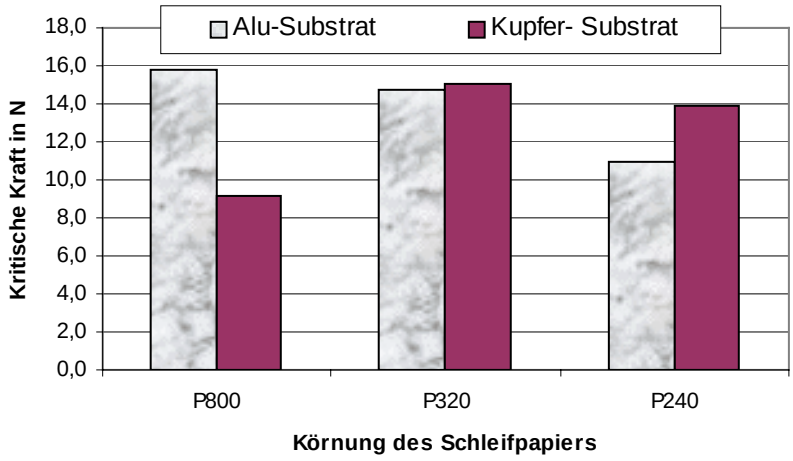



**Bild 3-12: Keine eindeutigen Ergebnisse brachte der Versuch, durch Vorbehandlung der Proben mit unterschiedlichen Körnungen eines Schleifpapiers eine Reihe der Haftfestigkeit einzustellen. Es sind die Mittelwerte aus jeweils sechs einzelnen Ritztests (je zwei Proben mit drei Spuren) dargestellt.**

Eine Darstellung der kritischen Kraft über der Schichtdicke für alle Glassubstrate zeigt Bild 3-13. Es ist keine Abhängigkeit der kritischen Kraft von der Schichtdicke zu erkennen. Allerdings ist die Streuung innerhalb einer Schichtdicke und bei identischer Probenherstellung so groß, dass allenfalls ein Bereich der Haftfestigkeit als Erwartungswert angegeben werden kann ($F_{krit}$ = 15N +- 10N).

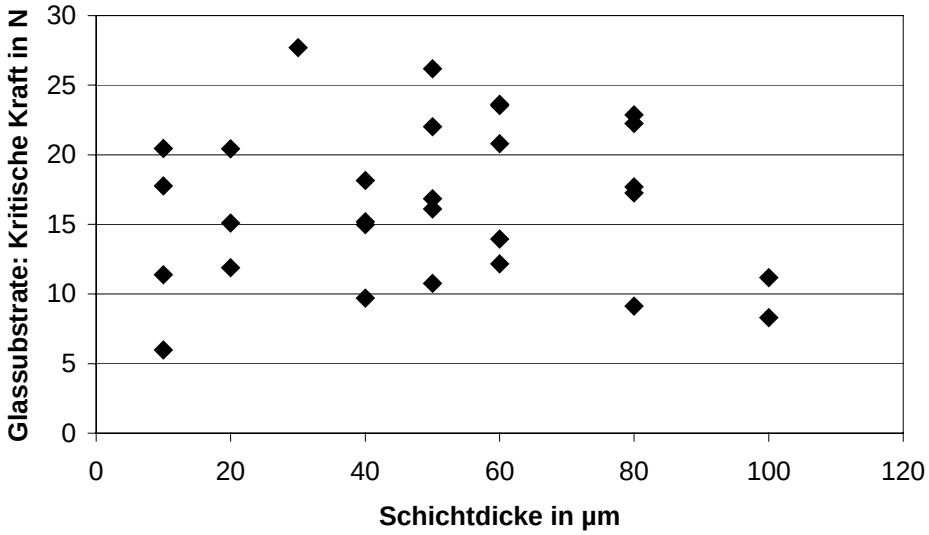



**Bild 3-13: Kritische Kraft (Mittelwerte) über Schichtdicke bei Glassubstraten. Ein etwaiger erwarteter Mittelwert wäre bei $F_{krit}$ = 15N anzusetzen.**

### 3.2.3 Beurteilung der Ritzspur

Neben der rein numerischen Auswertung anhand der beim Schichtdurchbruch aufgebrachten Kraft $F_{krit}$, enthält das Erscheinungsbild der Ritzspuren wichtige Informati-

onen. Ein Merkmal zur Beurteilung der Ergebnisse ist das Aussehen der Ränder (Bild 3-14) und der erzeugten Spurbreite.

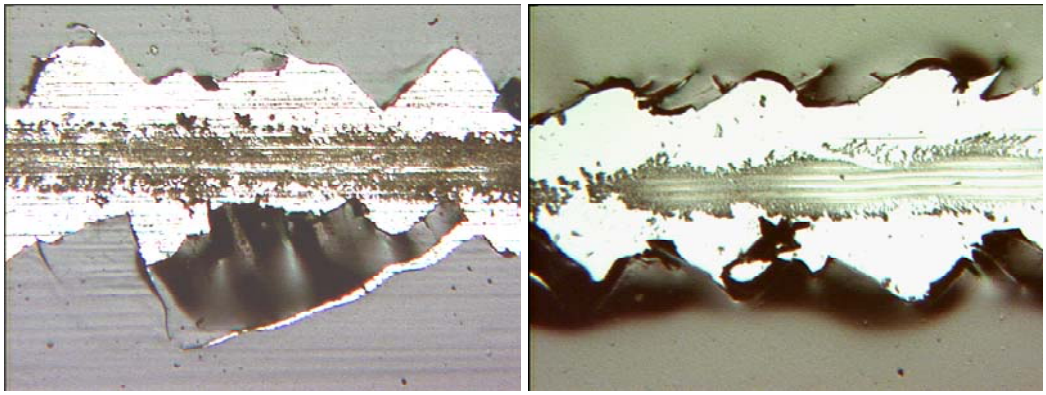


**Bild 3-14: Ein Kriterium zur visuellen Beurteilung der Ergebnisse von Ritztests ist die Geometrie der Ränder (Zackenbruch, Wellenbruch). Links Aluminium Substrat, rechts Glas.**

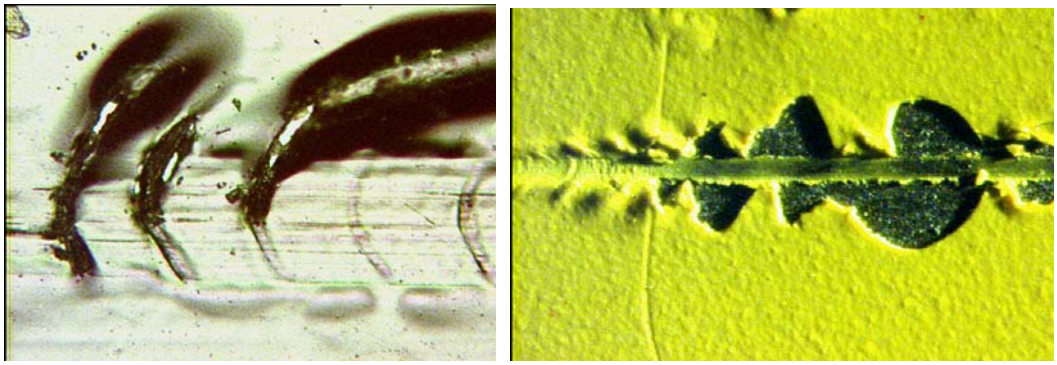


**Bild 3-15: Links: Vor Schichtdurchbruch häuft sich Material an den Rändern an und es kommt außerdem zu Wellenbildung durch stick – slip – Effekte. Abstand der Bögen in der Spur ~ 125µm, schwarzer Alkydharzlack. Die Materialreaktion ist eine Folge relativ hoher Elastizität. Rechts: Typische Ritzspur bei sprödem, gelbem Alkydharzlack auf V2A- Substrat mit grob ausgebrochenen Rändern. Breite der mittleren Spur 200µm.**

Ein zweites Merkmal ist der Öffnungswinkel bei Durchbruch, allgemein das Erscheinungsbild der Übergangsstelle beim Durchbruch (Bild 3-16) .

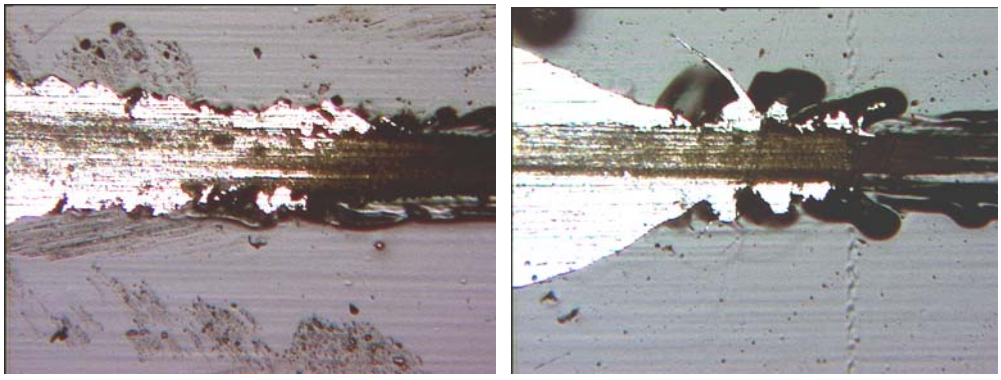


**Bild 3-16: Der Öffnungswinkel beim Durchbruch kann als Kriterium zur Charakterisierung des Ritztestes herangezogen werden. Schwarzer Alkydharzlack auf Aluminium.**

Vergleiche mit anderen Beschichtungen, bei welchen weit höhere kritische Kräfte aufgebracht werden konnten, zeigen die nachfolgenden Abbildungen (Bild 3-17, Bild 3-18).

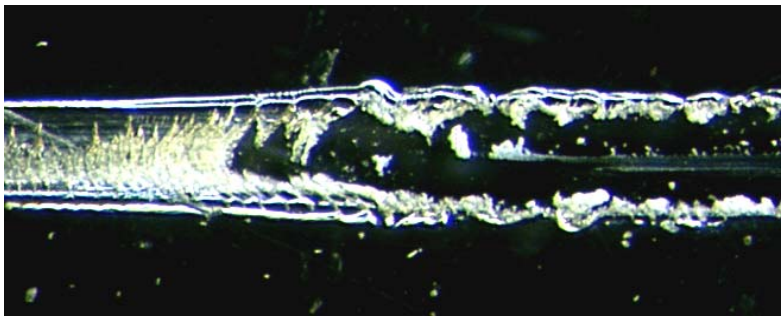


**Bild 3-17: Ritzspur (~ 500µm breit) auf 35µm Photoresist SU- 8 auf Glas, Bereich des Durchbruchs. Gegenüber dem Alkydharzlack ist die geringere Zackenbildung an den Rändern zu sehen. Die Ritzspur öffnet sich unter einem geringen Winkel. Die kritische Kraft betrug etwa 35N.**

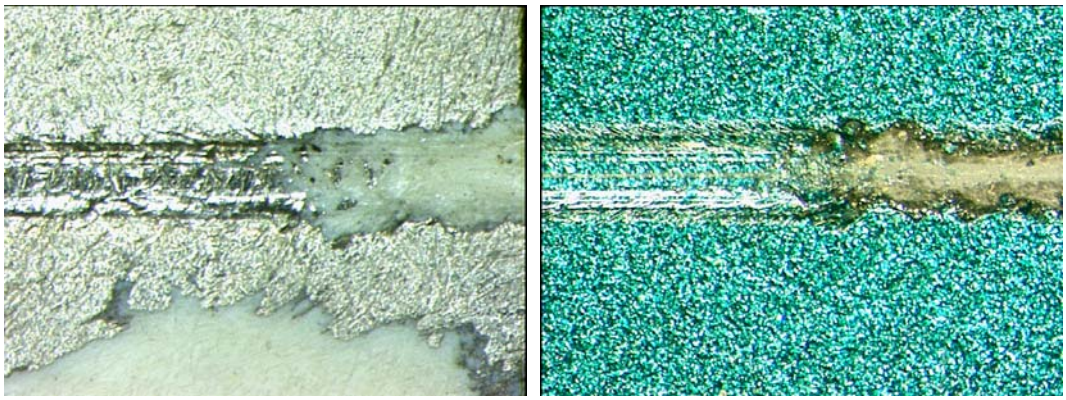


**Bild 3-18: Links: Durchbruchbereich bei einem galvanisierten LCP- Bauteil (Liquid Crystal Polymer), Breite der Spur vor dem Durchbruch 750 µm. Rechts: Durchbruchbereich Lackierung/ KTL (Kataphoresische Tauchlackierung) bei einem Automobilblech (Fa. Daimler). Die kritischen Kräfte sind 85N (LCP) bzw. 70N (Lack- KTL- Grenzfläche). Die zähe KTL – Schicht wurde auch bei F = 100N nicht durchdrungen. Beide Beschichtungen haften sehr stark am Untergrund.**

Im Vergleich zum Alkydharzlack sind die Ränder weniger stark gezackt und der Öffnungswinkel beim Durchbruch ist wesentlich kleiner. Bei signifikanten Unterschieden in der Stabilität einer Beschichtung ergeben sich sowohl deutliche Unterschiede bei den kritischen Kräften als auch in den Merkmalen des Erscheinungsbildes der Ritzspur.

## 3.3 Stirnzugversuch

Bei der im Rahmen dieser Arbeit gewählten Variante wird ein zylindrischer Metallstempel mittels eines geeigneten Klebers auf den Lack geklebt und nach Aushärten des Klebers mit kontinuierlich steigender Zugkraft bis zum Abreißen belastet. Der Stempel aus Chrom-Nickel Stahl hat eine gedrehte Stirnfläche (konzentrische Kreise um den Mittelpunkt), so dass eine gute mechanische Verzahnung erwartet wird.

Der Kleber darf die zu untersuchende Eigenschaft nicht beeinträchtigen, etwa durch das Eindiffundieren von Lösemitteln. Alkydharzlacke ließen sich nicht mit den gängigen Klebern Ruderer L530 oder Pattex Kompakt (Fa. Henkel) kleben, da die Schicht hierbei angelöst wurde. Mit den als Sekundenklebern bekannten Klebstoffen auf Cyanacrylatbasis hingegen wurde kein Anlösen des Lackes beobachtet (Bild 3-20).

Die Kraftübertragung von der Maschine auf den Stempel wurde auf zweierlei Art realisiert (Bild 3-19). Bei der ersten Variante wurde der Stempel direkt von der Zugmaschine angehoben, bei der zweiten, die schließlich angewandt wurde, wurde die Kraftübertragung durch eine Zugfeder gekoppelt. Nach Vorversuchen wurden die Proben teilweise vorher mit Hilfe eines Skalpells rautenförmig eingeritzt (Rautenschnittverfahren). Standzeitversuche unter Vorlast wurden wegen des schnellen dynamischen Prozesses bei der Laserbearbeitung nicht durchgeführt. Die Vorschubgeschwindigkeit (Zug in z- Richtung) betrug bei den meisten Versuchen 50mm/min (entspricht etwa 2,75N/s bei C = 3,3 N/mm).

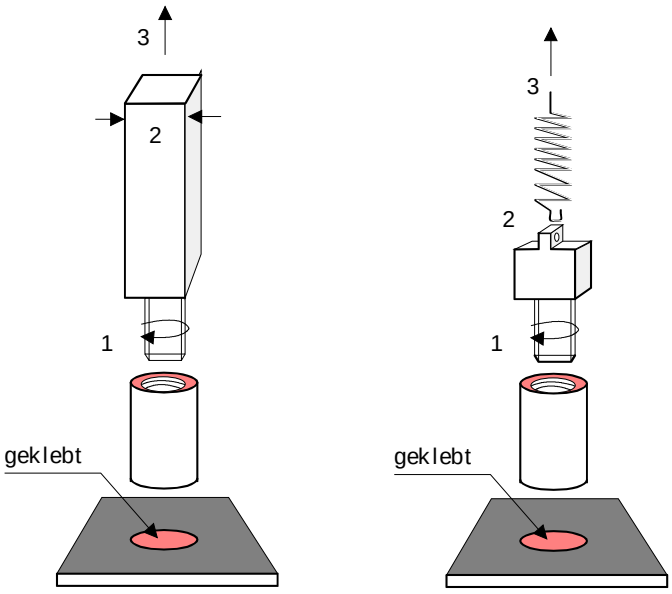



**Bild 3-19: Prinzip des Stirnzugtests. Links : direkter Zug, rechts: Einkopplung der Zugkraft über eine Feder. Der direkte Zugversuch ist nur bei extrem langsamen Zuggeschwindigkeiten und weichen Schichten anwendbar. Reihenfolge: Kleben, Stempel auf Kopplungsstück schrauben (1), Stempel an Aufnahme an der Traverse fixieren (2), Traversenvorschub in z- Richtung (3).**

### 3.3.1 Ergebnisse der Zugversuche

Generell ist bei der Auswertung zu unterscheiden, ob Adhäsions- oder Kohäsionsbruch vorliegt und abzuschätzen, wie viel Prozent der Kontaktfläche entfernt wurden [DIN97]. Ein Kohäsionsbruch, das Versagen innerhalb des Alkydharzlackes, wurde nur bei Silberleitlack auf Alkydharzlack sowie einer sehr rauhen Teflonprobe (PTFE) beobachtet.

Bei einer Stempelfläche von ~ 95 mm² (Stempeldurchmesser 12mm, 0,5mm Fase) versagten die meisten Klebungen bei Kräften von etwa 100N, das entspricht gemittelten Zugspannungen von 1,1N/mm² bzw. 1,1 MPa (11 bar).

Versuche ohne Einritzen der Proben blieben bei Glas- und Aluminiumsubstraten zumeist erfolglos, der Kleber löste sich teilweise am Stempel, teilweise von der Schichtoberseite (Bild 3-20). Nur bei sehr schlecht haftenden Schichten (Substrate aus Silikon oder Teflon) wurde die gesamte Lackfläche unter dem Stempel ohne Einritzen gelöst.

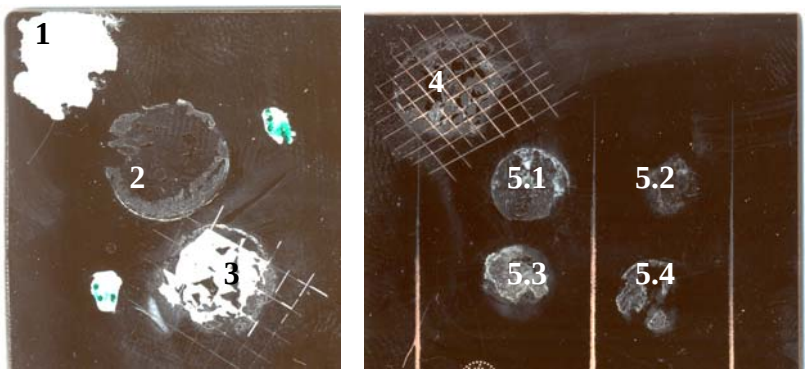



**Bild 3-20: Durch organische Lösemittel wird die Beschichtung angelöst und kann leicht manuell entfernt werden (1). 2: Versagen des Klebers (Cyanacrylat) am Stempel, ohne die Schicht zu beeinträchtigen. 3: Nach vorherigem Ritzen der Schicht lösen sich gering haftende Stellen eher ab. Rechts ist eine auf Kupfer gut haftende Schicht mit Einritzung (4) dargestellt. Vier Versuche (5.1 bis 5.4), ohne Einritzen ein Ablösen der Schicht zu erzielen, blieben erfolglos. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist durch die Adhäsionskraft des Klebers limitiert.**

Bei Proben auf Acrylglassubstrat gelang ein nahezu vollständiges Abreißen der Beschichtung ohne vorheriges Einritzen (Bild 3-21). Dreimaliges Testen auf derselben Probe ergab Abreißkräfte von 57N, 62N und 64 N, dabei wurden 80% bis 100 % der Schicht gelöst. Bei einer weiteren Probe war dieses Ergebnis jedoch nicht reproduzierbar, bei einer dritten Probe mit dicker Lackschicht (400µm) lösten sich durch Adhäsionsbruch bei 76N Zugkraft etwa 50% der Beschichtung in der Mitte.

Das Abreißen des Stempels geschieht vielfach nicht in einem Schritt, so dass eine Zuordnung von Kräften zu Flächen erschwert wird. In Bild 3-21 ist beispielsweise der mittlere Bereich sowohl vom Stempel, als auch vom Substrat gelöst worden. Am x-y- Schreiber lassen sich zwar treppenartige Sprünge erkennen, es ist aber nicht eindeutig, welche Stufe zu welchem Schichtanteil gehört.

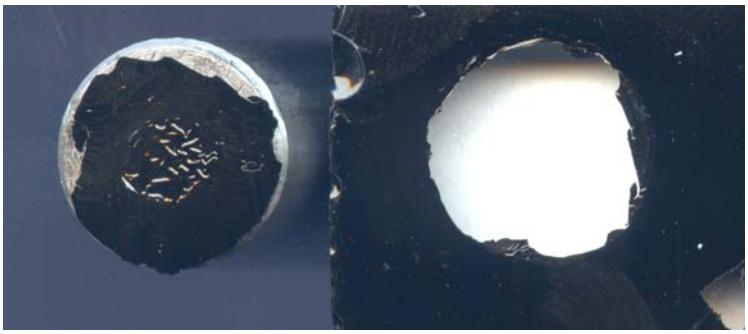


**Bild 3-21: Abriss von Alkydharzlack auf Acrylglas bei 57N Zugkraft.**

Durch den nicht vollständig symmetrischen Versuchsaufbau (Feder zieht exzentrisch, Stempel nicht geführt), wird die Kraft außerdem nicht konstant senkrecht zur Oberfläche eingeleitet. Wurden die Proben vorher rautenförmig eingeritzt (typische Gitterweite 1 – 2 mm), wurde in den meisten Fällen zumindest um die Ritzspuren herum Material abgetragen. Dabei werden schon beim Ritzen die Randbereiche vom Substrat gelöst. Bei einigen Proben lösten sich komplette Bereich innerhalb einer geritzten Raute (Bild 3-24). Die auf dem Stempel verbleibenden Lackreste weisen häufig eine Vorzugsorientierung dergestalt auf, dass zu einer Seite einer Ritzspur hin mehr Material haftet (Bild 3-22). Auch dies ist eine Folge einer unsymmetrischen Krafteinleitung während des Zuges.

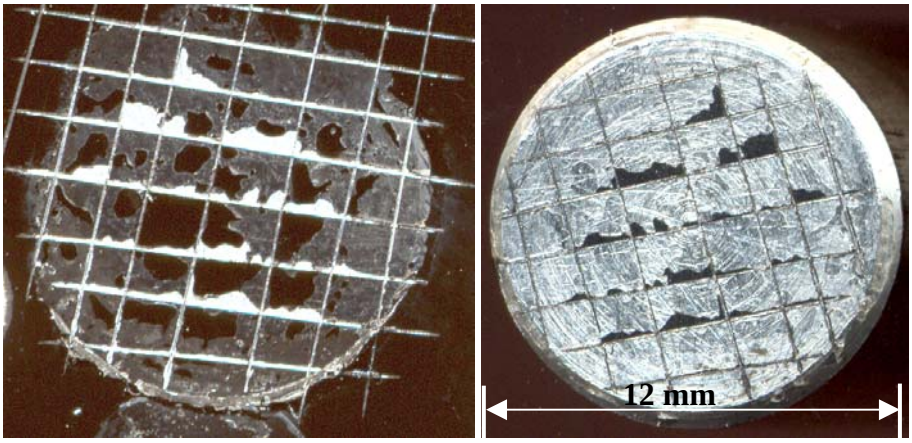



**Bild 3-22: Al- Probe und Stempel (D = 12mm) nach dem Zugversuch. Die Klebung versagte bei 65N, weniger als 5 Prozent des Lackes sind durch Adhäsionsbruch gelöst. Auffällig ist die Vorzugsrichtung der abgelösten Bereiche in Folge des schrägen Ansetzens des Skalpells beim manuellen Ritzen.**

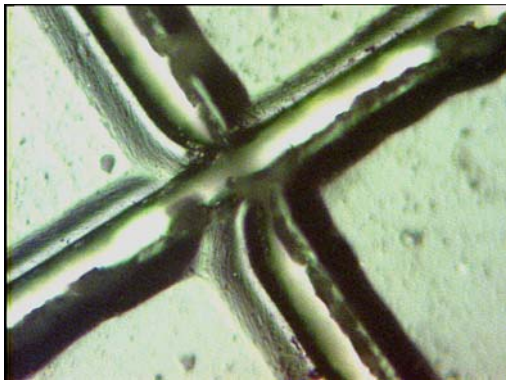


**Bild 3-23: Nahaufnahme von sich kreuzenden, mit dem Skalpell erzeugten Ritzspuren. Spurbreite mit Wall ~ 80µm.**

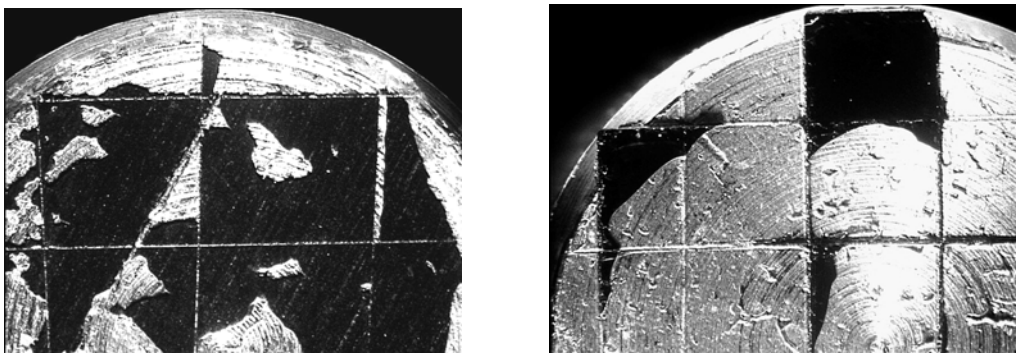


**Bild 3-24: Ausschnitte des Zugstempels (R = 6mm) mit Lackresten, Adhäsionsbruch. Links: Abgezogen von einem gewalzten Aluminiumsubstrat, rechts von einem Floatglassubstrat.**

Insgesamt ist es kaum möglich, aus den Versuchsergebnissen numerische Werte der Festigkeit abzulesen. Ein reproduzierbares Ergebnis ergab sich lediglich für die bereits erwähnte Acrylglasprobe, wo bei drei unterschiedlichen Tests Abweichungen von weniger als zehn Prozent auftraten.

Für spezielle standardisierte, d.h. gleichartige und sich wiederholende Problemstellungen kann der Stirnzugversuch aussagekräftige Ergebnisse liefern und in Verbindung mit weiteren Kennwerten zu einer Charakterisierung der Strukturfestigkeit dienen. Für eine Beurteilung unterschiedlicher Beschichtungstypen sind die notwendigen Vorarbeiten jedoch erheblich und die Ergebnisse schwer übertragbar.

## 3.4 Zusammenfassung und Diskussion: mechanische Vergleichstests

Aus den mechanischen Vergleichsuntersuchungen ergeben sich nur grob numerisch darstellbare Ergebnisse. Die durch Ritztests für das Modellsystem „Alkydharzlack“ ermittelten kritischen Kräfte bis zum Schichtdurchbruch liegen zwischen etwa 5N und 25N. Wesentlich stabilere Beschichtungen, wie eine galvanisch hergestellte metallische Beschichtung auf LCP oder eine industrielle Automobillackierung, konnten hingegen mit Kräften auf die Nadel von 75N und mehr belastet werden. Die kritische Kraft ist demnach qualitativ als Vergleichswert aussagekräftig, wenn signifikante Unterschiede in der Strukturfestigkeit der untersuchten Beschichtung auftreten.

Dass keine Aussagen über den empirischen Parameter „Haftfestigkeit“ möglich sind, ergibt sich für den Ritztest bereits aus einer einfachen Überlegung heraus. Wird eine 10µm starke V2-A Folie auf eine Metallplatte gelegt, werden sich hohe kritische Kräfte ergeben, obwohl man die Folie durch senkrechten Zug leicht anheben könnte. Allerdings würde sich die Folie um den Anpresspunkt herum abheben. Dieses Versagenskriterium kann bei industriellen Geräten durch Messen akustischer Emissionen überprüft werden, wodurch präzisere Aussagen möglich sind. Diese bleiben aber qualitativ und befähigen nicht zur Angabe eines absoluten Messwertes.

Der Stirnzugversuch ist durch die Prozedur des Aufklebens und der eindimensionalen Belastung umständlich und ermöglicht nur eingeschränkte Vorhersagen über die Strukturfestigkeit im praktischen Gebrauch. Für verschiedene Beschichtungen müssen geeignete Kleber gefunden werden, die sowohl am Stempel als auch an der zugänglichen oberen Seite der Beschichtung besser haften als die Beschichtung auf dem Substrat. Beim Einritzen mit Skalpell wird die Beschichtung teilweise bereits gelöst, so dass eine Zuordnung der Ergebnisse zu Belastungen schwierig ist.

Für den beabsichtigten Vergleich zwischen Ergebnissen der Laserbestrahlung und den mechanischen Vergleichsuntersuchungen ergibt sich eine wichtige Schlussfolgerung: Wenn die Strukturfestigkeit im Hinblick auf eine Trennung der Schicht vom Untergrund nicht als Maßzahl angegeben werden kann, können auch allenfalls qualitative Vergleiche zu Ergebnissen der Laserbearbeitung angestellt werden. Da sich für das Modellsystem keine Reihe der Festigkeit ergeben hat, kann von der Laserbearbeitung nur eine allgemeine Beschreibung auftretender Merkmale erwartet werden.

Sowohl Ritztest als auch Stirnzugversuch zeigen in der relativ einfachen, hier dargestellten Form, signifikante Unterschiede der Eigenschaften von verschiedenartigen Beschichtung oder innerhalb einer Art von Beschichtung auf. Sie versagen aber im Auffinden feinerer Unterschiede und Nuancen innerhalb eines Beschichtungstyps.

# 4 Modellvorstellung zur Laser- Material-Wechselwirkung

Die Modellvorstellung beginnt mit der Beschreibung des Laserstrahls als idealisiertes Top-Hat Profil (Rechteckprofil) und dessen thermischer Wirkung auf das bestrahlte Material unter Gleichgewichtsbedingungen. Einschlussbedingungen als Ursache für die Generierung mechanischer Spannungen werden diskutiert und die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Wärme und Schall verglichen.
Bild 4-1 zeigt schematisch, wie photomechanische Prozessfenster an der Grenzfläche wirken können. Der Prozess muss dabei nicht bereits an der Oberfläche photomechanisch sein, entscheidend ist die Form der Energie an der Grenzfläche oder in dem versagenden Teil der Beschichtung.

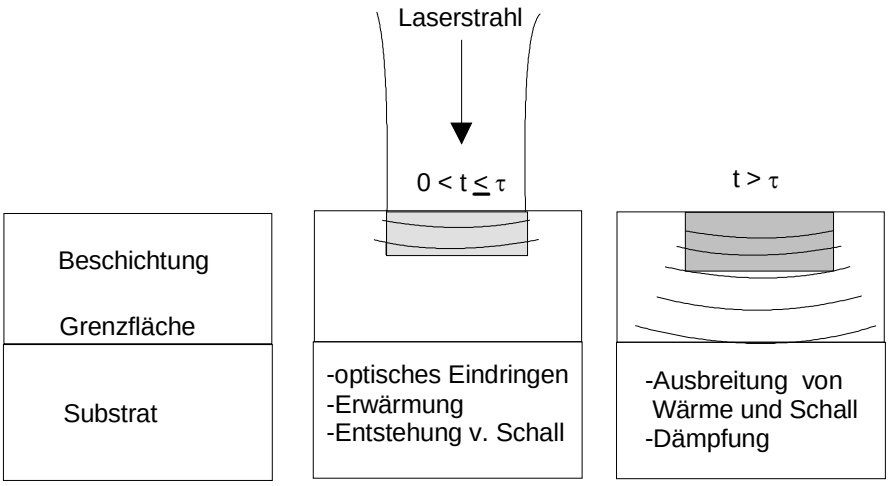



**Bild 4-1: Ein mögliches Szenario zur photomechanischen Wechselwirkung an Grenzflächen: das Licht wird in der oberen Materialschicht absorbiert. Es entstehen Wärme und Schall, wobei der Schall schneller durch die Schicht transmittiert. Sind die Schallamplituden groß genug, kann die Schicht in sich zerstört oder komplett vom Substrat gelöst werden.**

Bild 4-2 gibt die Modellvorstellung eines Grenzfalles der Ablation wieder. Hierbei wird angenommen, eine Zugwelle gelange ungedämpft an die Grenzfläche und die dort erzeugten Spannungen lägen oberhalb der kritischen Spannungen für ein Ablösen der Beschichtung. Außerdem sei der Laserstrahl größer als die Beschichtung, so dass keine Randbereiche gelöst werden müssen. In diesem Fall wird die Abtragsrate unabhängig von der Schichtdicke.
Wenn die Zerstörschwelle des Substrates größer ist als die der Beschichtung – dies ist bei stark absorbierenden Verunreinigungen häufig der Fall- spricht man von einem sich selbst begrenzenden Verfahren (engl.: self limiting process) [Luk´yanchuk02].

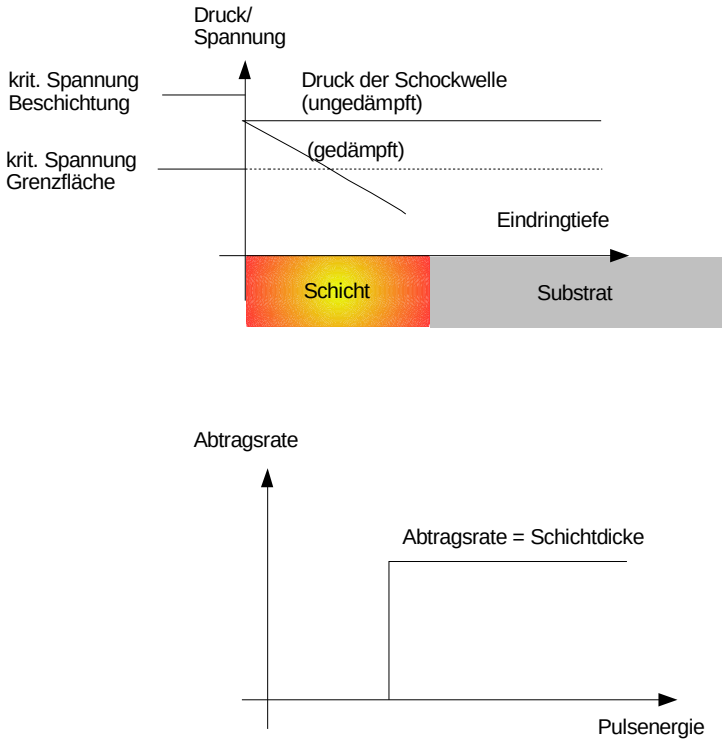



**Bild 4-2: Zur Vorstellung, wie im Grenzfall ein stufenweiser Materialabtrag durch photomechanische Wechselwirkung auftritt. Im oberen Bild ist die Eindringtiefe über der Spannung einer durch die Schicht laufenden Zugwelle im Vergleich zu (gedachten) Zerstörschwellen von Schicht und Substrat aufgetragen. Unten im Bild ist die Wirkung auf den Ablationsvorgang im Grenzfall dargestellt. Liegt die Zerstörschwelle des Substrates oberhalb der Zerstörschwelle der Beschichtung bzw. der Grenzfläche, spricht man von einem sich selbst begrenzenden Verfahren.**

Bislang wurde die Richtung der Spannung nicht berücksichtigt. Hohe Spannungen alleine führen noch nicht zu einem Ablösen einer Schicht, wenn diese Spannungen so gerichtet sind, dass die Beschichtung an das Substrat gepresst wird. Eine trennende Wirkung stellt sich erst ein, wenn die Spannungen als Zugspannungen wirken. Diese Richtungsumkehr erfolgt bei Reflexion einer akustischen Störung an einem Medium mit niedrigerer Schallkennimpedanz

$$Z = \rho \cdot c_{ac}$$

**Gl. 4-1**

($\rho$ : Dichte des Mediums, $c_{ac}$ : Schallgeschwindigkeit in dem Medium).

Der Reflexionskoeffizient gibt das Verhältnis der Auslenkungen von einfallender zu reflektierter Welle wieder, wenn eine akustische Welle reflektiert wird. Ist beim Übergang von Schallwellen zu einem anderen Medium die Schallkennimpedanz des ersten Mediums (Index 1) größer als die des zweiten, wird der Reflexionskoeffizient

$$r_{ac} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}$$

**Gl. 4-2**

positiv (Übergang z.B. von Metall nach Luft). Dann stimmen die Bewegungsrichtung der Amplituden von hin- und rücklaufender Welle überein. Bei 100%-iger Reflexion sind außerdem die Amplituden der Auslenkungen von einfallender und reflektierter Welle gleich. Im Grenzfall eines völlig schallweichen Mediums ($Z_2$ sehr klein) gibt die Grenzfläche praktisch völlig nach und der resultierende Druck ist dort identisch Null. Dann aber muss eine hinlaufende Druckwelle bei der Reflexion zu einer Zugwelle werden, so dass an der Grenzfläche der resultierende Druck Null bleibt. (z.B. [Matauschek61],[Paltauff03],[Gerthsen 02]).

Für die im Standardsystem wesentlich beteiligten Materialien sind Reflexionskoeffizienten und Schallkennimpedanzen in Tabelle 4 aufgelistet. Berücksichtigt wurde auch die mögliche Reflexion innerhalb des Lacksystems von Matrix zu Pigment.

| Index 1 => $r_{ac}$ in % | **Graphit** | **Aluminium** | **Alkydharzlack** | **Quarz** | **Floatglas** | **Luft** (20°C, 1bar) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Graphit** | 0 | 77 | -54 | 70 | 75 | -99,965 |
| **Aluminium** | -77 | 0 | -93 | -15 | -5 | -99,995 |
| **Alkydharzlack** | 54 | 93 | 0 | 90 | 92 | -99,882 |
| **Quarzglas** | -70 | 15 | -90 | 0 | 10 | -99,994 |
| **Floatglas** | -75 | 5 | -92 | -10 | 0 | -99,995 |
| **Luft** | 99,97 | 99,995 | 99,882 | 99,994 | 99,995 | 0 |
| **Impedanz Z in $10^6$ kg/ m²s$^1$** | 2,25 | 17,30 | 0,66 | 12,88 | 15,60 | 0,00039 |

**Tabelle 4: Reflexionskoeffizienten und Schallkennimpedanzen (Schallwiderstand). Die Reflexionskoeffizienten geben die prozentualen Werte der Auslenkungsamplituden von reflektierter Welle, bezogen auf die einfallenden Wellen an [Matuschek61]. Bei negativen Werten erfolgt eine Richtungsumkehr der Schallschnelle (Phasensprung). Die Wellen laufen von Index 1 (Zeile) nach Index 2 (Spalte). Positive Werte bedeuten, dass eine Druckwelle als Zugwelle reflektiert wird (dies folgt aus der Energieerhaltung). Für Luft wurde mit ρ = 1, 18kg/m³ bei 20°C gerechnet. Materialwerte ($c_{ac}$, ρ) aus [Kohlrausch86].**

In Tabelle 4 wird die akustische Welle beim Übergang von Index 1 (Zeile) nach Index 2 (Spalte) reflektiert. Ist der Reflexionskoeffizient positiv, wird die reflektierte Welle als Zugwelle reflektiert. An der Grenzfläche ist dann wie beschrieben der resultierende Druck zu jedem Zeitpunkt gleich Null.

Man sieht, dass innerhalb des Alkydharzlackes bei jedem Übergang Pigment- Matrix Zugwellen generiert werden können. Entsteht im bestrahlen Material dicht unterhalb der Oberfläche eine akustische Welle, so wird diese an der Grenzfläche Lack- Luft praktisch vollständig reflektiert, wobei ebenfalls Zugwellen generiert werden.

## 4.1 Laserstrahlung

Im Rahmen dieser Arbeit ist weniger der innere Aufbau des Arbeitsgerätes „Laser“ von Interesse als vielmehr die Eigenschaften des erzeugten Laserstrahls. Eine kurze Prinzipbeschreibung der häufiger erwähnten elektrooptischen Güteschaltung findet sich im Anhang (A 5). Für eine detaillierte Beschreibung zur Technik der Erzeugung kurzer Laserpulse, vorwiegend im ns- Bereich (1ns = $10^{-9}$s), sei auf die Fachliteratur verwiesen (z.B. [Kleen69],[Hügel92], [Koechner92], [ELA96]).

Im Photonenbild ist die Laserenergie in diskreten Portionen $E_{Ph} = h\nu$ gespeichert (h: Plancksches Wirkungsquantum, $\nu$ : Lichtfrequenz). Nd:YAG Photonen haben in der Grundwellenlänge (1064nm) eine Frequenz von $\nu = c_L/\lambda \sim 2{,}8 \cdot 10^{14}$ Hz ($c_L$: Lichtgeschwindigkeit im Medium, $\lambda$: Wellenlänge) und eine Photonenenergie von $E_{Ph}$ = 1,16eV ($1{,}86 \cdot 10^{-19}$J). Ein Puls mit einer Pulsenergie von Q = 100 mJ enthält beispielsweise $5{,}35 \cdot 10^{19}$ Photonen.

Nach dem Wellenbild des Lichts und in Folge von Beugung und Interferenz im Resonator eines Lasers, ist die Laserenergie nicht homogen, sondern in longitudinale und transversale elektromagnetische Moden verteilt (LEM bzw. TEM),

Die Modenstruktur transversal zur Ausbreitungsrichtung ist von großer Bedeutung für die Laser- Materialbearbeitung und wird in der Hauptsache durch die Konstruktion des optischen Resonators eines Lasers bestimmt (z.B.[Hodgson97]).

In Bild 4-3 sind zwei Grundtypen von Strahlprofilen, idealisierter Gaußstrahl und idealisiertes Top-Hat (Rechteck) Profil, abgebildet. Dazwischen sieht man ein Strahlprofil mit Ringstruktur. Häufig versucht man, ein Strahlprofil so einzustellen, dass sich in Fokusnähe ein Gaußprofil ergibt. Die Fokussierbarkeit ist aber stets schlechter, als bei einem „echten“ Gaußstrahl gemäß Gl. 4-3 (s. nächste Seite).

Aus Bild 4-3 ist ersichtlich, das im Bereich der Oberflächenbearbeitung der Strahldurchmesser eines Gaußstrahls nicht gut genutzt werden kann, wenn das Substrat unbeschädigt bleiben soll (Zerstörschwelle bei $Z_S$). Dies gilt auch für inhomogene Strahlprofile. Im Bereich der Oberflächenbearbeitung sind daher bevorzugt homogene Top-Hat Profile erwünscht. Ein gewisser gaußähnlicher Übergangsbereich ist dabei durchaus vorteilhaft, um nebeneinander gesetzte Bearbeitungspunkte fließend ineinander übergehen zu lassen.

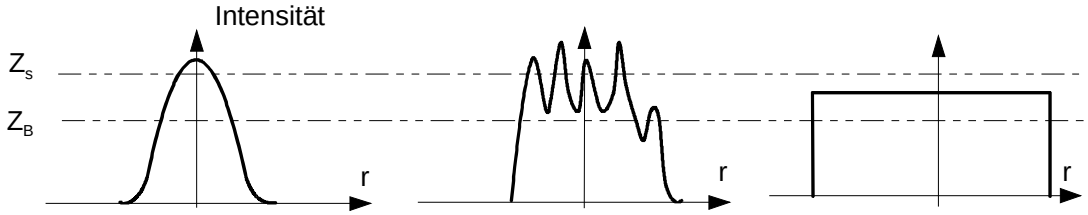



**Bild 4-3: Schematisierte Strahlprofile und exemplarische Zerstörschwellen für Substrat ($Z_s$) und Beschichtung ($Z_B$). I ist die Leistungsdichte in W/cm². Links: Gaußstrahl, mitte: unsymmetrisches, hochmodiges Strahlprofil mit Ringstruktur, rechts: idealer Top-Hat.**

Die elektrische Feldstärke E eines rotationssymmetrischen Gaußstrahls wird an jeder Stelle z in Ausbreitungsrichtung durch

$$E(r) = E_0 e^{\frac{-r^2}{w^2}}$$

**Gl. 4-3**

beschrieben (z.B. [Hügel92]). Dabei ist w der halbe Strahldurchmesser, r der Abstand vom Zentrum und $E_0$ die elektrische Feldstärke bei r = 0.
Das menschliche Auge oder üblicherweise verwendete Detektoren registrieren wegen ihrer Trägheit nicht die momentane Feldstärke (die mit etwa 280THz schwingt, s.o.). Im Labor wird stets die Intensität gemessen, welche als Effektivwert des Pointingvektors **S = E x H** definiert ist (E ist die elektrische, H die magnetische Feldstärke). Die Intensität eines Laserstrahls ist dem Quadrat der elektrischen Feldstärke proportional:

$$I(r) = I_0 e^{\frac{-2r^2}{w^2}}$$

**Gl. 4-4**

wobei

$$I_0 = c_L \cdot \varepsilon \cdot \overline{E}_0^2 = \frac{1}{2} c_L \cdot \varepsilon \cdot \hat{E}_0^2$$

**Gl. 4-5**

die Intensität bei r = 0 angibt. In Gl. 4-5 ist ε die Dielektrizitätszahl und $c_L$ die Lichtgeschwindigkeit im Medium. $\overline{E}^2$ ist das Quadrat des Effektivwertes der elektrischen Feldstärke über der Periodendauer T:

$$\overline{E}^2 = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T E^2(t) \cdot dt$$

**Gl. 4-6.**

$\hat{E}_0$ ist die Amplitude (Maximalwert) der elektrischen Feldstärke bei r = 0. Für harmonische Wellen gilt allgemein $\overline{E}^2$ = ½ $\hat{E}^2$. Der Begriff des Effektivwertes wird dabei wie in der Elektrotechnik definiert [Korries00]. Gl. 4-3 gilt sowohl für den Effektivwert als auch für den Momentanwert (in der Ebene der Phasenfronten).
Bei einem typischen in den Experimenten dieser Arbeit angewendeten Puls von 10ns Dauer und 100mJ Pulsenergie beträgt die Leistung $I_0$ = 10MW. Fokussiert man diesen Strahl auf D = 5mm {0,1mm} beträgt die Intensität ~ 51 MW/cm²

{12,7 TW/cm²}. Mit der Dielektrizitätszahl für Luft ($\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \sim \varepsilon_0 = 8{,}854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm) und der Lichtgeschwindigkeit ($c_L \sim 3 \cdot 10^8$ m/s) ist die korrespondierende elektrische Feldstärke $E_0 \sim 2 \cdot 10^5$ V/m = 200 V/mm {$10^5$ V/mm}.
Aus Gl. 4-4 folgt, das bei r = w die Intensität auf 1/e² = 13,5% der maximalen Leistungsdichte abgefallen ist. Ist die mittlere Leistung $P_L$ über w gemessen worden ergibt sich daraus für die maximale Intensität

$$I_0 = \frac{2}{\pi \cdot w^2} \cdot P_L$$

**Gl. 4-7.**

Zur Abschätzung der maximalen Leistung in einem Gaußstrahl ist daher der gemessene Wert der Leistung (86,5% Leistungseinschluss) mit 2 zu multiplizieren.
Ein ideales Top-Hat Profil mit Durchmesser D und Radius w und unendlich steilen Flanken wird durch den Ausdruck

$$I(r) = \begin{cases} \frac{P_L}{\pi \cdot w^2}, \textit{für } r \leq D/2 \\ 0 \ , \textit{sonst} \end{cases}$$

**Gl. 4-8**

beschrieben. Dabei sind 100% der Leistung im Strahl enthalten. Soweit nicht anders gesagt, wird im Folgenden stets ein idealisiertes Top-Hat Profil angenommen. Die nachfolgenden Abbildungen verdeutlichen, wie unterschiedlich reale Strahlprofile aussehen können, insbesondere wenn der aus dem Resonator austretende Strahl ohne weitere Formung zur Oberflächenbearbeitung eingesetzt wird.
Die Aufnahme der Strahlprofile erfolgte mit dem Strahlanalysesystem LBA300 der Firma Spiricon im Video Trigger Modus. Der CCD Chip der Kamera (Cohu Solid State Camera) ist wie die meisten CCD – Sensoren auch im NIR empfindlich. Durch eine PC- gestützte Auswertung (frame grabber Karte) werden die Intensitäten in Farbinformationen umgesetzt. Wegen der hohen Leistungsdichten gütegeschalteter Laserstrahlung müssen die Strahlen dabei stark abgeschwächt werden (z.B. Mehrfachreflexion an zwei Keilplatten und zusätzliche Abschwächung mit Graufiltern oder Aufnahme hinter einem hoch reflektierenden Spiegel).

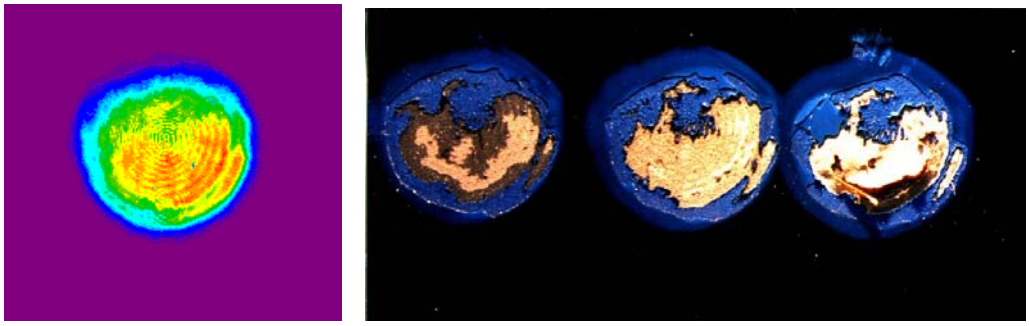


**Bild 4-4: Strahlprofil des Quantel Brilliant B und damit erzielte Bearbeitungsergebnisse auf lackierten Probeblechen aus der Automobilindustrie. Strahldurchmesser ca. 8mm. Die Pulsdauer des elektrooptisch gütegeschalteten Lasersystems beträgt 6ns (Halbwertspulsbreite). Wird solch ein Laserstrahl fokussiert, ergibt sich ein gaußähnliches Profil (bei schlechterer Fokussierbarkeit gegenüber einem Gaußstrahl im Grundmode).**

In den letzten Jahren wurde versucht, homogene Strahlen mit großen Durchmessern für den Einsatz der lasergestützten Denkmalpflege zu erzeugen [Oblaha01]. Hierzu wurden beispielsweise stark streuende Keramikreflektoren in der Kavität des Lasers eingesetzt. Das Strahlprofil und das Bearbeitungsergebnis zeigt Bild 4-5. Auch die Übertragung durch Glasfasern kann zu einer Homogenisierung des Laserstrahls genutzt werden [Quantel04]. Als optische Elemente angebotene Homogenisierer sind eine weitere Alternative. Dabei wird der Laserstrahl in einer facettenartigen Optik in viele divergente Teilstrahlen aufgespalten, die dann wieder in Deckung gebracht werden.

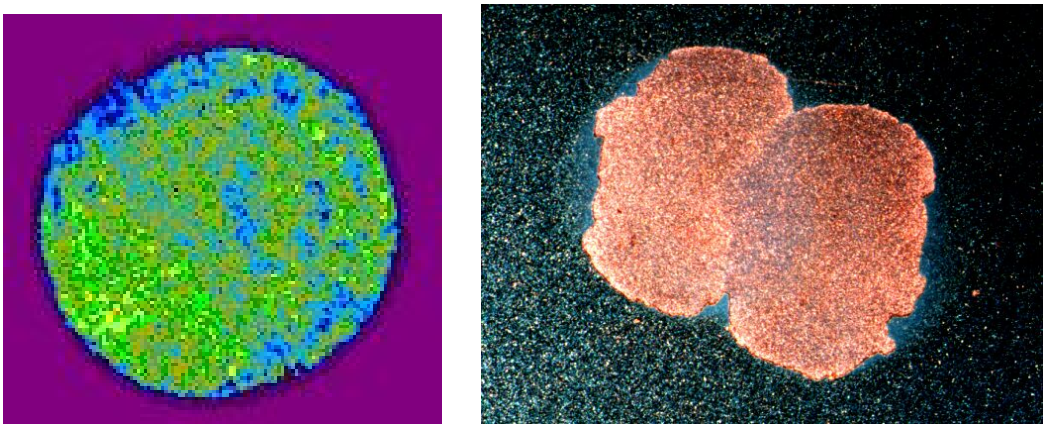


**Bild 4-5: Strahlprofil des auf Homogenität optimierten „Speedy“ des Berliner Herstellers IBL und Bearbeitungsergebnis (zwei Einzelpulse). Strahldurchmesser ca. 8mm.**

## 4.2 Temperaturfeld direkt nach dem Laserpuls

Zur Berechnung der Temperaturverteilung T(x,y,z,t) in der bestrahlten Beschichtung wird die Wärmedifferentialgleichung in der Form

$$\frac{\partial^2 T(z)}{\partial z^2} - \frac{1}{\kappa}\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{q}{K}$$

**Gl. 4-9**

gelöst [Carslaw00, S.27, Gl.3]. Dabei ist z die Koordinate senkrecht zur Probenoberfläche, t die Zeit, κ die Temperaturleitfähigkeit, K die Wärmeleitfähigkeit und q eine (spezifische) Wärmequelle in der Einheit W/m³. Um das vorliegende Problem mit Hilfe von Gl. 4-9 beschreiben zu können, sind Annahmen und Voraussetzungen zu formulieren:

- Das Verhältnis zwischen Strahldurchmesser zu Wärmeeindringtiefe $L_Q$ ist so groß, dass eine eindimensionale Wärmeleitung in z- Richtung angenommen wird. Minimale Strahldurchmesser liegen bei 2mm, die Wärmeindringtiefe ist kleiner 1µm, so dass $D/L_Q > 2000$
- Die Temperaturabhängigkeit von κ, K, der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c wird vernachlässigt und eventuelle Phasenumwandlungen werden nicht berücksichtigt

Die Randbedingungen zur Lösung lauten im Bereich $0 < t < \tau$ ($\tau$ ist die Pulsdauer):

a. Homogene Temperatur von Probe und Umgebung bei $t = 0$ ($T_0 = 20°C$ bzw. 293,15K; Carslaw und Jäger geben die Lösung für eine Temperaturverteilung a + bz an. Hier ist $a = T_0$ die Ausgangstemperatur und b wird identisch 0 gesetzt)
b. Konstante Wärmeproduktion pro Zeit und Volumen in der Form
   $q = -\alpha I_0 e^{-\alpha z}$ in W/m³ für $0 < t < \tau$ (siehe auch Kapitel 4.4)
c. Kein Wärmefluss an der Oberfläche (Steigung bei T(z = 0) ist Null)
   => f(z = 0) = -K grad T = 0 (f ist der Wärmefluss in W/m² nach Fourier)

Die Lösung unter Berücksichtigung der Randbedingungen kann nach Carslaw als Summe aus fünf Termen geschrieben werden [Carslaw00, S.80, vii]. Der letzte Term ist dabei die Ausgangstemperatur $T_0$. Die gleiche Lösung wird z.B. von Hügel in dem Standardwerk „Laser in der Materialbearbeitung“ in einer faktorisierten Form verwendet [Hügel92]. Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programms MathCAD2000 ® .

$$T(z,t) = B(z,t) + C(z,t) + D(z,t) + E(z,t) + T_0$$

**Gl. 4-10**

mit

$$B(z,t) = 2 \cdot A \cdot \xi(t) \cdot \mathrm{ierfc}\left(\frac{z}{2 \cdot \xi(t)}\right)$$

$$C(z,t) = \frac{-1}{\alpha} \cdot A \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

$$D(z,t) = \frac{A}{2 \cdot \alpha} \cdot e^{(\alpha \cdot \xi(t))^2 - \alpha \cdot z} \cdot \mathrm{erfc}\left(\alpha \cdot \xi(t) - \frac{z}{2 \cdot \xi(t)}\right)$$

$$E(z,t) = \frac{A}{2 \cdot \alpha} \cdot e^{(\alpha \cdot \xi(t))^2 + \alpha \cdot z} \cdot \mathrm{erfc}\left(\alpha \cdot \xi(t) + \frac{z}{2 \cdot \xi(t)}\right)$$

und

$$A = \frac{q_0}{K \cdot \alpha}; \quad \mathrm{ierfc}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(z^2)} - z \cdot \mathrm{erfc}(z); \quad \xi(t) = \sqrt{\kappa \cdot t}$$

Der Ausdruck für $\xi(t)$ entspricht der halben Wärmeeindringtiefe $L_Q$ (siehe Kapitel 4.5 bzw. Gl. 4-19). Der Ausdruck $q_0 = \alpha\ I_0$ ist die Wärmeproduktion in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche ($z => 0$) .

Unmittelbar nach dem Laserpuls ist keine Wärmequelle mehr vorhanden ($A= q_0 = 0$) und Gl. 4-10 würde sofort nach $T_0$ springen. Daher kann die Abkühlung nicht mit dieser Lösung beschrieben werden. Der Fall der Abkühlung wird aber hier nicht berechnet, da hauptsächlich mit Einzelpulsen oder geringen Pulswiederholraten gearbeitet wurde.

In Bild 4-6 ist das Ergebnis für das Standardsystem und einen modellierten Top-Hat Puls mit Q = 100mJ, $\tau$ = 10ns und D = 5mm wiedergegeben.

Die Intensität $I = 4\ Q/(\tau\ \pi\ D^2)$ liegt hier bei ~ 51 MW/cm² (vgl. 5.3.). In den Experimenten mit gütegeschalteten Systemen zeigt sich, dass dieser Wert bereits über der Schwelle für eine Zerstörung der Oberfläche liegt. Allerdings wird bei vielen Beschichtungen in diesem Bereich noch keine deutliche, mit jedem Puls fortschreitende Ablation beobachtet (vgl. Kapitel 5).

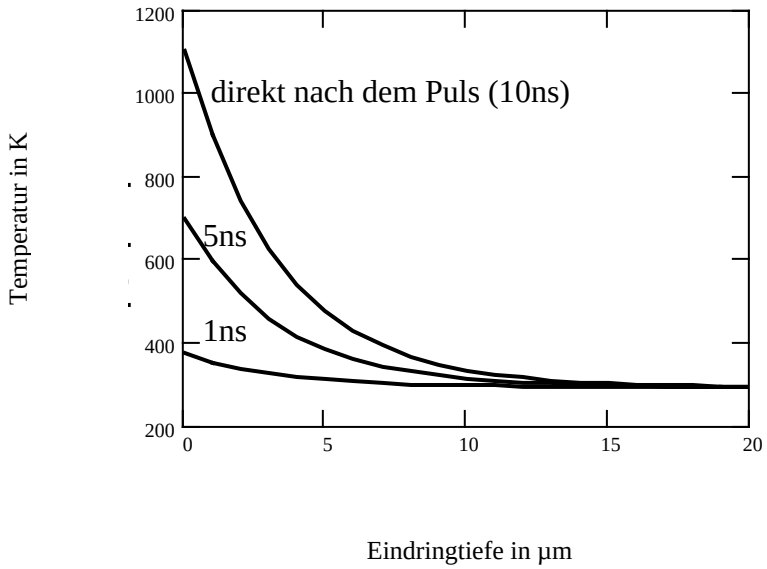



**Bild 4-6: Temperaturverlauf über Eindringtiefe für drei Zeiten nach Einschalten des Laserpulses (von unten nach 1ns, nach 5ns und nach 10ns, Pulsdauer war 10ns). In einer Tiefe von 15µm tritt keine nennenswerte Erwärmung mehr auf. Wegen der Randbedingung c ist die Steigung der Temperatur an der Oberfläche bei z = 0 identisch Null.**

Die hier errechnete Oberflächentemperatur von 1100K wird nur kurzzeitig für einige ns erreicht. Bereits 5µm unter der Oberfläche beträgt die maximale Temperatur lediglich etwa 400 Kelvin. Die Oberflächentemperaturen sind bei Beschichtungsstoffen mit geringerer Absorption wegen der Randbedingung b geringer, bei Metallen berechnet man entsprechend der geringen optischen Eindringtiefe sehr viel höhere Temperaturen.

## 4.3 Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung des bestrahlten Bereiches, in Folge der zuvor berechneten Temperaturverteilung direkt nach dem Laserpuls, ist nachfolgend dargestellt. Dabei wurde der lineare Ausdehnungskoeffizient a aus Kapitel 2 und die Beziehung

$$\Delta l = l_0 \cdot a \cdot \Delta T$$

**Gl. 4-11**

benutzt (gleiches a für r- und z- Richtung angenommen, $l_0$ bezeichnet eine Ausgangslänge, $\Delta T$ ist die Temperaturänderung). Die Schicht wurde in diskrete Abschnitte $\Delta z_i$ mit Stärke $\Delta z$ unterteilt, denen jeweils eine Temperatur $T(\Delta z_i)$ zugeordnet wurde. Die Temperaturen T(z) nach dem Ende des Laserpulses (Abschnitt 4.2) wurden hierfür durch Anwenden der Trapezregel diskretisiert (vgl. Bild 4-7).

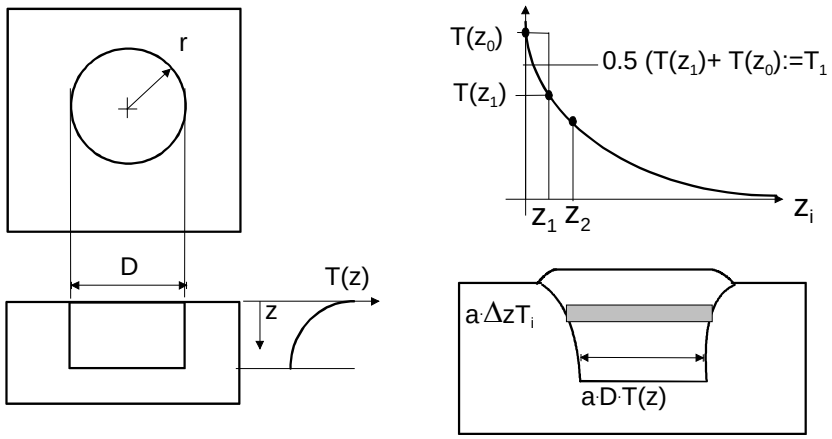



**Bild 4-7: Skizze zur Bestimmung der thermischen Ausdehnung in Folge einer Laserbestrahlung.**

Zur Berechnung der Ausdehnung eines bestimmten Schichtanteils $\Delta z_i$ mit Stärke $\Delta z$ in radialer Richtung wurde in Gl. 4-11 für die Ausgangslänge jeweils $l_0 = D$ und die Temperaturänderung $\Delta T(\Delta z_i)$ eingesetzt.

Zur Berechnung der Dickenänderung in z- Richtung setzt man für jeden Schichtanteil $\Delta z_i$ als Ausgangslänge $l_0 = \Delta z$. Der numerische Wert für $\Delta z$ hängt von der gewählten Schrittweite ab (hier wurde $\Delta z$ zu 0,1µm gesetzt). Die gesamte Änderung in z- Richtung ergibt sich durch Aufsummieren der Ausdehnungen aller erwärmten Einzelschichten $\Delta z_i$.

Bild 4-8 zeigt die mit Hilfe des Programms MathCad berechneten Koordinaten der Ränder des bestrahlten Bereichs nach der thermischen Ausdehnung.

Eine qualitative Darstellung der Ergebnis zeigt Bild 4-9 für das gerechnete Top-Hat Profil und ein angenommenes Gaußprofil.

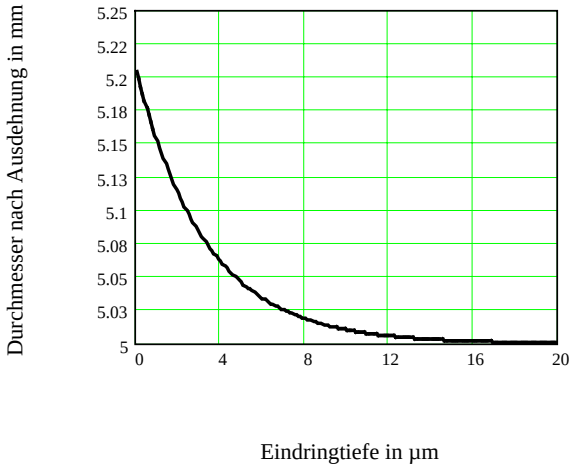



**Bild 4-8: Thermische Ausdehnung eines bestrahlten Spots mit D = 5mm in radialer Richtung. Die Kurve gibt die Koordinaten am Randes des bestrahlten Bereiches in Abhängigkeit von der z-Position nach der Ausdehnung wieder. Die maximale Ausdehnung tritt an der Oberfläche auf und beträgt etwa 4% (von D = 5mm auf D = 5,2mm). Die Oberfläche wölbt sich gegenüber der ursprünglichen Position um maximal 135nm nach oben (Verschiebung in z- Richtung hier nicht dargestellt).**

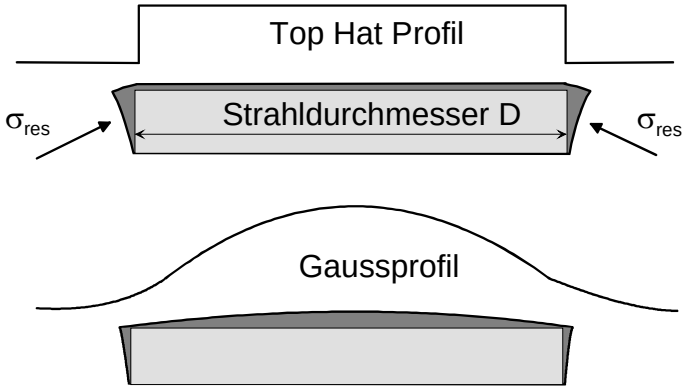



**Bild 4-9: Formänderung durch thermische Ausdehnung. Die hellgrauen Felder zeigen die Schicht vor der Bestrahlung. Für das Top-Hat Profil wurde die Formänderung berechnet, daraus qualitativ die Formänderung für einen Gaußstrahl abgeschätzt. Außerdem ist für das Top-Hat Profil die Richtung der resultierenden Spannungen angegeben.**

Mit den benutzten Materialparametern und dem angenommenen Laserparametern ergibt sich eine Ausdehnung in z- Richtung um maximal 135nm, die Ausdehnung in radialer Richtung beträgt an der Oberfläche etwa 4% (D = 5mm =>D = 5,2mm).

## 4.4 Thermisches Modell der Ablationsrate

Wird die Leistungsdichte deutlich oberhalb der Zerstörschwelle eingestellt, tritt Ablation auf. Laserablation ist ein Sammelbegriff, unter welchem allgemein ein Materialabtrag an der Oberfläche eines Werkstückes verstanden wird.

Die Mechanismen bei der Laserablation sind photochemisch (direkter Bindungsbruch), photophysikalisch (photomechanisch) oder photothermisch (Aufheizen), jedoch nur selten strikt voneinander trennbar [Bäuerle00], [Hess89].

Es wird ein Modell der Ablation von Kar angewendet, um eine Vorstellung von den zu erwartenden Ablationsraten bei einer thermisch dominierten Laserbearbeitung zu gewinnen. Diese Werte dienen als Vergleich zu den experimentellen Abtragsraten.

Bei der Modellierung wird davon ausgegangen, dass Ablation dann eintritt, wenn eine kritische, im Volumen deponierte spezifische Energie $\phi_{th}$ überschritten wird [Kar92]. Die Ablation ist dann ein thermischer Prozess. Die übrigen Effekte sind von untergeordneter Bedeutung. Die analytische Beschreibung beginnt mit einem Laserstrahl der Intensitätsverteilung I(x,y,t), welcher auf die Probenoberfläche bei z = 0 trifft ($I_0$). Die Reflexion wird vernachlässigt (< 2%, siehe Kaptitel 2). Die verbleibende Intensität in der Tiefe z, also das noch nicht absorbierte Laserlicht, wird durch das Beersche Absorptionsgesetz nach Gl. 2-2 beschrieben. In der Tiefe $z = 1/\alpha$ ist die Intensität auf $1/e \cdot I_0 = 0{,}368 \cdot I_0$ abgefallen.

Die Änderungsrate in z- Richtung ist diejenige Laserstrahlung, welche im Volumen verbleibt. Sie ergibt sich durch Differenzieren des Beerschen Gesetzes nach der Ortskoordinate z zu

$$\frac{d}{dz} I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} = -\alpha \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

**Gl. 4-12.**

Analog ist die pro Volumeneinheit in Abhängigkeit von z absorbierte Energie df/dz

$$\frac{df}{dz} = q(z) = -\alpha \cdot f_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

**Gl. 4-13.**

Dabei ist $f_0$ die Energiedichte in J/m² auf der Oberfläche der Probe. Sowohl bei Gl. 4-12, als auch bei Gl. 4-13 wurde vorausgesetzt, dass keine Leistung bzw. keine Wärme parallel zur Oberfläche fließt (Differenzieren nach z allein).

Da die Energie dem Volumen zugeführt wird, wird der Betrag von Gl. 4-13 für q(z) definiert. Die Funktion df/dz ist aber monoton fallend.

Experimentell lässt sich eine Schwellenergiedichte $f_{0,th}$ bestimmen, aus der sich nach

$$f_{0,th} = \frac{\phi_{th}}{\alpha}$$

**Gl. 4-14**

die im Volumen zu deponierende spezifische Schwellenenergie $\phi_{th}$ ergibt. Ist die im Volumen deponierte Energie kleiner als $\phi_{th,}$ findet keine Ablation statt. Die Tiefe z, in welcher $\phi_{th}$ gerade erreicht wird (und damit die Ablationstiefe), ergibt sich durch den Ansatz $q(z) = \phi_{th}$ in Gl. 4-13 und Auflösen nach z:

$$z = \frac{1}{\alpha} \ln\left(\frac{\alpha \cdot f_0}{\phi_{th}}\right)$$

**Gl. 4-15.**

Das Ergebnis einer Modellrechnung in MathCad für Alkydharzlack ist für drei Absorptionskoeffizienten in Bild 4-10 dargestellt. Der Schwellwert für die Energiedichte an der Oberfläche für $\alpha$ = 3000/cm wurde experimentell am Zerstörschwellenmessplatz am optischen Institut der TU Berlin bestimmt (970mJ/cm², vgl. Kapitel 5).

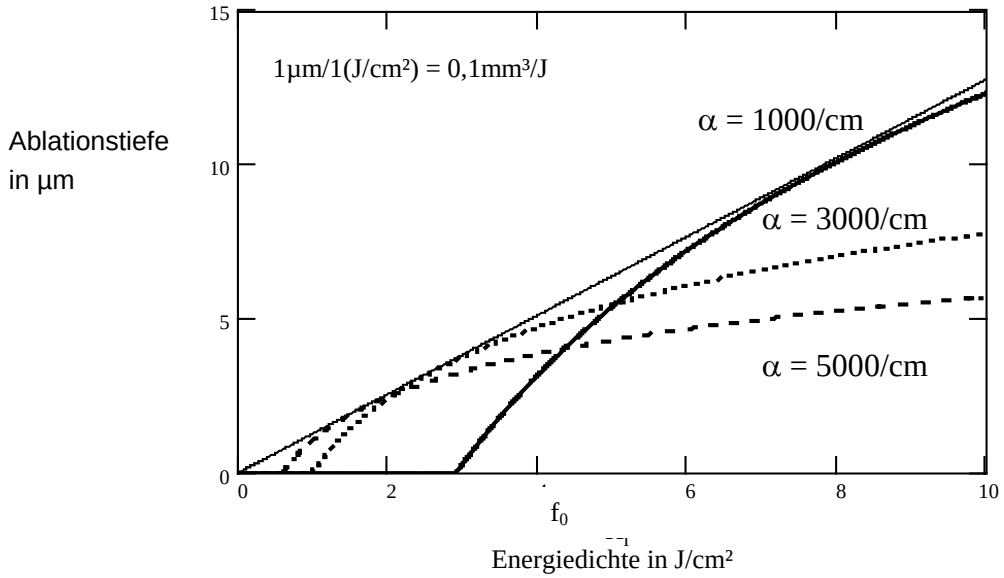



**Bild 4-10: Thermisches Modell zur Ablation, angewendet auf den Probenstandard. Die mittlere Kurve entspricht dem Absorptionskoeffizienten von 3000/cm, darüber wurde eine niedrigere Absorption von 1000/cm und ganz unten eine erhöhte Absorption von 5000/cm modelliert. Der Kehrwert der Steigung der Tangente ist ein Maß für die kritische im Volumen deponierte Energie und wird hier zu ~ 8J/mm³ abgelesen (970 mJ/cm² Schwellenergiedichte, Gaußstrahl, Halbwertspulsbreite 23ns; s. Kapitel 5).**

Unter Annahme einer konstanten Schwellenergie $\phi_{th}$ wurden hieraus die Schwellenergiedichten $f_{0,th}$ für die angenommenen Absorptionskoeffizienten 1000/m und 5000/m nach Gl. 4-14 berechnet.
Bei dem Modellsystem mit einem Absorptionskoeffizienten von 3000/cm können nach Bild 4-10 bei Energiedichten von zwei bis zehn J/cm² Abtragsraten zwischen etwa zwei bis acht µm pro Puls erwartet werden. Aus Bild 4-10 wird die kritische im Volumen zu deponierende Schwellenergie (Kehrwert der Steigung der Tangenten) zu ~ 8 J/mm³ abgelesen (abgelesen 8(J/cm²)/10µm und 1(J/cm²)/1µm = 10 J/mm³).

## 4.5 Einschlussbedingungen

Unter dem englischen Fachbegriff „confinement“ versteht man Prozessbedingungen, bei welchen die transferierte Energie während des Prozesses und evtl. kurze Zeit danach nur unwesentlich dissipiert (z.B. [Lubatschowski00], [Lohmann98]). Der Begriff wird mit Einschlussbedingungen übersetzt. Einschlussbedingungen sind aus zwei Gründen interessant: zum Einen wird die in einem betrachteten Volumen gespeicherte Energie stetig erhöht und ein „verstärktes“ Ungleichgewicht stellt sich ein. Dieses Ungleichgewicht äußert sich in extremen Gradienten hinsichtlich einer physikalischen Größe, z.B. des Wärmeinhaltes und der daraus resultierenden Temperatur oder thermisch induzierter Spannungen. Weiterhin ermöglicht eine gegebene Einschlussbedingung eine vereinfachte Behandlung physikalischer Vorgänge: der Fluss (die Veränderung) einer physikalischen Größe kann vernachlässigt werden, so lange sie als „eingeschlossen“ gilt. Typischerweise wird ein Toleranzbereich von 1/e oder 1/e² der Größen angesetzt. Einschlussbedingungen können geometrischer oder zeitlicher Natur sein.

### 4.5.1 Zeitlicher Einschluss von Wärme und Schall

Der thermische Einschluss (englisch: thermal confinement) wird über die thermische Relaxionszeit $t_{th}$ definiert. Danach liegt thermischer Einschluss vor, wenn die Pulsdauer deutlich kürzer ist als die thermische Relaxionszeit [z.B. Gerthsen02]:

$$t_{th} = L^2 / 4\kappa$$

**Gl. 4-16.**

L ist dabei entweder der Strahldurchmesser oder die optische Eindringtiefe, je nachdem, welches der kleinere Wert ist. Das Formelzeichen κ bezeichnet die Temperaturleitfähigkeit in cm²/s. Die Strahldurchmesser bei den hier beschriebenen Experimenten lagen im mm- Bereich. Mit dem zuvor bestimmten Absorptionskoeffizienten von 3000/cm ergibt sich eine Eindringtiefe der Nd:YAG – Laserstrahlung (λ = 1064nm)

von ~ 3,3 µm. Somit bezeichnet L hier stets die optische Eindringtiefe und es gilt mit dem Absorptionskoeffizienten $\alpha$:

$$L = \frac{1}{\alpha}$$

**Gl. 4-17.**

Die Temperaturleitfähigkeit kann aus den Materialparametern Wärmeleitfähigkeit K, Dichte $\rho$ und spezifischer Wärmekapazität c berechnet werden [z.B. Carslaw00]:

$$\kappa = \frac{K}{\rho \cdot c}$$

**Gl. 4-18.**

Mit den Werten aus Tabelle 3 ergibt sich $\kappa = 1{,}337 \cdot 10^{-7}$ m²/s.
Wird in Gl. 4-17 für L die optische Eindringtiefe $1/\alpha$ eingesetzt, beträgt die thermische Relaxionszeit $t_{th}$ = 21µs. Thermischer Einschluss wird demzufolge erwartet, wenn die Pulsdauer $\tau$ deutlich kürzer als 20µs ist und die Wärme von der Oberfläche aus nicht tiefer als den Wert $1/\alpha$ eindringt. Dies ist bei praktisch allen elektrooptisch gütegeschalteten Lasersystemen der Fall.
Gl. 4-16 beschreibt die Wärmeeindringtiefe, wenn statt der thermischen Relaxionszeit die Pulsdauer eingesetzt und nach L aufgelöst wird. Die optische Eindringtiefe L = $1/\alpha$ wird dann durch die Wärmeeindringtiefe $L_Q$ ersetzt.

$$L_Q = 2 \cdot \sqrt{\kappa \cdot \tau}$$

**Gl. 4-19.**

Nach Einsetzen von $\kappa$ und bei Annahme einer typischen Pulsdauer von $\tau$ = 10ns beträgt die Wärmeeindringtiefe $L_Q$ = 73 nm.
Das Verhältnis zwischen optischer Eindringtiefe und Wärmeeindringtiefe $L/L_Q$ bei einem 10ns – Puls im Alkydharzsystem ist dann 45,6. Während des Pulses wird die Wechselwirkungstiefe $L+L_Q$ durch Wärmeleitung also nur um 2,2% erhöht.
Aus den bisherigen Ausführungen folgt, dass die Ablationstiefe bei sehr kurzen Pulsen ($\tau < t_{th}$) nicht durch die Temperaturleitfähigkeit $\kappa$, sondern durch den Absorptionskoeffizienten $\alpha$ bestimmt wird, und dass der Wärmefluss bei Pulsdauern im ns-Bereich vernachlässigt werden kann – die Wärme gilt als zeitlich eingeschlossen [vgl. Kar92].
Wie sieht es nun mit den akustischen Signalen und akustischen Einschlussbedingungen aus?

Erste akustische Signale konnten bereits einige zehn ps nach der Laserbestrahlung registriert werden [Yamanaka93]. Bei Pulsdauern im ns- Regime fallen daher der Beginn der Erzeugung mechanischer Spannungen (Stress) und das Auftreffen erster Laserstrahlung auf die Oberfläche nahezu zusammen [Dyer86].
In der Zeit t, gemessen vom ersten Auftreffen der Strahlung auf die Oberfläche, haben die akustischen Störungen mit der Schallgeschwindigkeit $c_{ac}$ den Weg

$$L_{ac} = c_{ac} \cdot t$$

**Gl. 4-20**

zurückgelegt. Die Schallgeschwindigkeit für longitudinale Wellen in einem unendlich ausgebreiteten Medium ist durch

$$c_{ac} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

**Gl. 4-21**

gegeben. Mit den Werten aus Tabelle 3 für den E-Modul (440N/mm²) und die Dichte (1100 kg/m³) wird eine Schallgeschwindigkeit von $c_{ac}$ = 632,5 m/s errechnet.
Um Einschlussbedingungen für Wärme und Schall konsistent zu definieren, wird für die akustische Einschlussbedingung gefordert, dass der Schall von der Oberfläche aus gesehen, während der Pulsdauer nicht tiefer in das Material eindringt, als den Wert $L_{ac} = L = 1/\alpha$. Damit wird mit Gl. 4-20 die charakteristische Zeit für akustischen Einschluss:

$$t_{ac} = \frac{1}{\alpha \cdot c_{ac}}$$

**Gl. 4-22.**

Mit den bekannten Werten für $\alpha$ und $c_{ac}$ wird $t_{ac}$ = 5,27ns und das Verhältnis zwischen thermischer und akustischer Relaxionszeit $t_{th}/t_{ac}$ = 3940.
In der Zeit t = 10ns dringt die Wärme nach Gl. 4-19 etwa 73nm in das Material ein. In der gleichen Zeit hat der Schall im Material bereits eine Strecke von 6,3µm zurückgelegt. Die durch Absorption bestimmte Eindringtiefe des Lichts beträgt demgegenüber lediglich 1/3000 cm = 3,3µm.
Bezogen auf die Eindringtiefe ergeben sich folgende Ausdrücke (von oben: Schallgeschwindigkeit, optische Eindringtiefe $1/\alpha$, Wärmeeindringtiefe)

$$L_{ac}(t) = c_{ac} \cdot t$$
$$L(t) = 1/\alpha$$
$$L_Q(t) = 2 \cdot \sqrt{\kappa \cdot t}$$

**Gl. 4-23.**

Die grafische Darstellung in Bild 4-11 (berechnet mit MathCad2000) gibt die Ergebnisse dieses Abschnitts wieder und verdeutlicht die Bedingungen für zeitlichen Einschluss.

Die hier erstmals gezeigte Darstellung erlaubt eine einfache Abschätzung zeitlicher Einschlussbedingungen in Abhängigkeit des Laserstrahlparameters Pulsdauer sowie den Materialparametern Absorptionskoeffizient, Temperaturleitfähigkeit und Schallgeschwindigkeit.

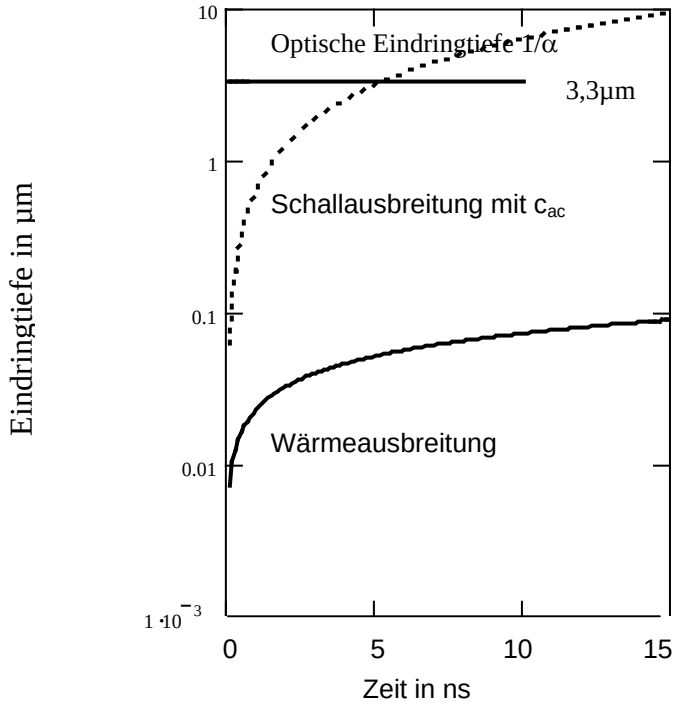



**Bild 4-11: Logarithmische Darstellung der Eindringtiefen über der Zeit (max. 20ns). Wegen der unendlichen angenommenen Flankensteilheit des Laserpulses ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des absorbierten Laserlichtes in dieser Darstellung unendlich groß [Sobol95]. Um Einschlussbedingungen zu gewährleisten, müssen die Kurven definitionsgemäß unterhalb der optischen Eindringtiefe 1/α liegen.**

Schneidet eine der Kurven (Wärmeausbreitung oder Schallausbreitung) die waagerechte Linie der optischen Eindringtiefe, gelten Schall bzw. Wärme nicht mehr als zeitlich eingeschlossen und die Tendenz zum photomechanischen Energietransfer sinkt (vgl. 4.5.3). Liegt die Kurve der Wärmeausbreitung über der, welche die Schallausbreitung beschreibt (dies kann bei Metallen und sehr kurzen Pulsdauern der Fall sein), kann der Schall eine Grenzfläche nicht vor der Wärme erreichen und das

Eingangsszenario nach Bild 4-1 tritt nicht in Erscheinung. Ergänzend kann man noch die Schichtdicke als zweite waagerechte Linie eintragen. Ist die optische Eindringtiefe deutlich größer als die Schichtdicke, gelangt Laserstrahlung in nennenswertem Umfang direkt an die Grenzfläche. Die physikalischen Vorgänge nach Bild 4-1 treten allenfalls gemischt auf. In dem Beispiel Bild 4-11 ist die Wärme eingeschlossen, der Schall nicht.

### 4.5.2 Geometrischer Einschluss

Neben der schnellen Einbringung von Energie ist die geometrische Behinderung der Dissipation ein zweiter Ansatz, um Einschlussbedingungen zu erzielen. Wie im experimentellen Teil gezeigt wird, lassen sich durch geometrischen Einschluss weitaus höhere Abtragsraten (Ablationsraten) erzielen als durch Gl. 4-15 berechnet wird.

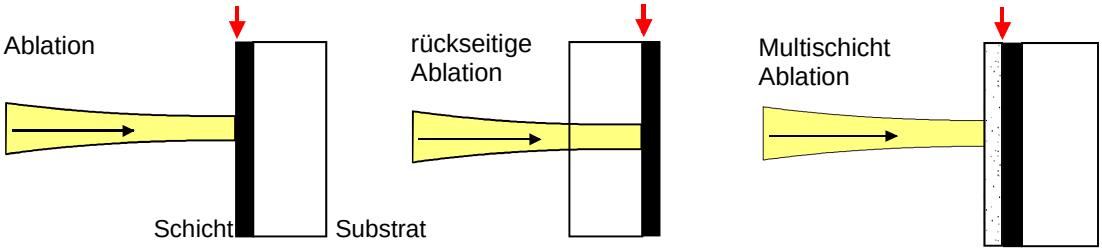



**Bild 4-12: Verschiedene Ablationsmechanismen können durch unterschiedliche Anordnung der relativen Positionen von Laserstrahl, Schicht und Substrat eingestellt werden. Der senkrechte Pfeil zeigt jeweils auf die relevante Grenzfläche, an welcher die Absorption einsetzt.**

Der wesentliche Unterschied der Verfahren liegt in der thermodynamischen Prozessführung. Im Falle der vorderseitigen (thermischen) Ablation kann der Vorgang im Extremfall mit einer isobaren Expansion verglichen werden, wenn kein zeitlicher Einschluss vorliegt. Bei kürzeren Pulsen ist die Modellierung durch einen adiabatischen Prozess sinnvoll, wenn ein bestimmtes Kontrollvolumen betrachtet wird, aus dem keine Wärme entweicht (Übergang zu Einschlussbedingungen). Dann verteilt sich die Energie durch Vergrößerung des Prozessvolumens auf ein größeres Volumen (bei einer adiabaten Expansion nimmt der Druck ab [z.B. Müller94]).

Im Falle der rückseitigen Ablation verbleibt die gesamte Energie in einem kleinen Volumenbereich, der sich kaum ändert. Daher gleicht diese Prozessführung eher einem isochoren Heizen. Rein qualitativ ergeben sich so sehr viel höhere Temperaturen und Drücke (vgl. Bild 4-13). Bei gleicher eingebrachter Energie und gleichen Materialeigenschaften wird der Druck bei einer nahezu isochoren Erwärmung stets höher sein als bei einer anderen Prozessführung.

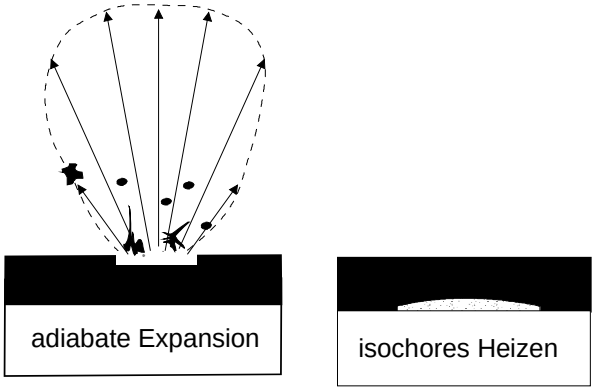



**Bild 4-13: Vergleich der vorderseitigen mit der rückseitigen Ablation als thermodynamische Prozesse. Bei sehr langsamer Erwärmung verläuft der Prozess der vorderseitigen Ablation näherungsweise isobar (vgl. Kochen von Wasser). Hier wurde eine relativ schnelle Ausdehnung in einem sich mit der Ablation vergrößernden Kontrollvolumen als adiabate Expansion angesetzt.**

Die Multischichtablation mit transparenten Deckschichten ist eine Mischform der zuvor beschriebenen Prozessführungen. Die Ablationsprodukte werden gegen die Laserstrahlrichtung beschleunigt, die Energieeinkopplung gleicht eher der des isochoren Heizens. Insbesondere bei der Bearbeitung von Materialien mit transparenten Deckschichten – Oxide oder Schutzlacke– tritt die Multischichtablation häufig in Erscheinung, ohne dass man sich dessen bewusst wäre.

### 4.5.3 Charakteristika verschiedener Anordnungen

Tabelle 5 fasst die Charakteristika der unterschiedlichen geometrischen Anordnungen nach Bild 4-12 und die Relevanz hinsichtlich photomechanischer Wechselwirkung zusammen. Egal, ob ein Teil des Materials unter Gleichgewichtsbedingungen erwärmt, geschmolzen oder verdampft wird, stets bewirkt eine wirksame Einschlussbedingung eine Konzentration der Energie auf kleinem Raum. Das Bestreben zum energetischen Ausgleich mit der unmittelbaren Umgebung liefert die treibende „Kraft“ für eine schnelle Expansion und damit der Erzeugung mechanischer Spannungen im Material. Die pro Volumeneinheit gespeicherte Energie nimmt in der Reihenfolge „Erwärmen, Schmelzen, Verdampfen“ zu, also auch die Amplituden der zu erwartenden photomechanischen Effekte.

| Merkmal | Vorderseitige Ablation | Rückseitige Ablation | Multischicht Ablation |
|---|---|---|---|
| Einschluss | Nur zeitlicher Einschluss | Zeitlicher und geometrischer Einschluss | Zeitlicher und geometrischer Einschluss |
| Richtung des Materialauswurfes | Entgegen der Laserstrahlrichtung | In Strahlausbreitungsrichtung | Wie bei vorderseitiger Ablation |
| Typische Anwendung | Konventionelle Ablation | Selbstreinigung von Schutzgläsern, Reinigen von Sichtfenstern in Maschinen, Entschichten mit hoher Effizienz | Entfernen von Oxidschichten oder transparenten Schutzschichten |
| Bedeutung für die Strukturfestigkeit bzw. Effekt auf Grenzfläche | Bei Schockwellen oder thermoelastischer Ausdehnung Versagen der Strukturfestigkeit möglich.<br>Bereich um den Spot herum enthält bei Einzelpulsabtrag möglicherweise Informationen über die Grenzfläche | Thermodynamisch dominiertes Prozessfenster. Grenzfläche wird direkt bestrahlt, jedoch kein mechanisches Ablösen, sondern eher Verdampfen. Bereich um den Spot herum enthält u. U. Inf. über die Grenzfläche | Wie bei rückseitiger Bestrahlung. |

**Tabelle 5: Vergleich der verschiedenen Anordnungen zur Ablation nach Merkmalen.**

## 4.6 Thermoelastische Spannungen

Thermoelastische Spannungen treten bereits unterhalb der Ablationsschwelle auf, was deren mögliche Anwendung für eine zerstörungsfreie Prüfung interessant macht. Deshalb wird deren Entstehung und Ausbreitung genauer dargestellt.

Wird ein Material erwärmt, so dehnt es sich nach Maßgabe der Temperaturerhöhung und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus. Wird diese Ausdehnung unterdrückt, entstehen thermoelastische Spannungen [Paltauff03]. Die Größe dieser Spannungen hängt neben der Temperaturerhöhung von der Kompressibilität des Mediums ab. Die gespeicherte Energie ist diejenige, die benötigt wird, um ein durch Erwärmung ausgedehntes Bauteil in seine ursprüngliche Form zurückzuzwingen.

Die aus der Absorption von Laserstrahlung resultierende Temperaturänderung führt im Gleichgewichtsfall zu einer Ausdehnung des Volumens V gemäß

$$\frac{dV}{V} = \gamma \cdot dT$$

**Gl. 4-24**

wobei $\gamma = 3a$ der thermische Volumenausdehnungskoeffizient ist, der für das Alkydharzsystem zu $150 \cdot 10^{-6}$ $K^{-1}$ abgeschätzt wurde. Unter der Voraussetzung, dass die Spannungen normal zu einer betrachteten, das Volumen begrenzenden Oberfläche liegen und an jedem Punkt gleich groß sind, kann der Begriff des Druckes p verwendet werden (z.B. [Dubbel90]). Druck p und relative Volumenänderung dV sind durch den Kompressionsmodul B (englisch: bulk modulus) miteinander verknüpft:

$$p(z) = B \cdot \frac{dV}{V} = B \cdot \gamma \cdot dT(z)$$

**Gl. 4-25**

mit

$$B = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2\mu)}$$

**Gl. 4-26.**

Durch Einsetzen der in Kapitel 2 ermittelten Poissonzahl μ wird B = 237 MPa und das Produkt $B \cdot \gamma$ = 0,036 MPa/K = 0,36 bar/K. Die Temperaturänderung kann nach Gl. 4-9 berechnet werden. Zur Herleitung eines in der Literatur häufiger benutzten Parameters, der Grüneisenkonstante, und zur Gegenprüfung der Aussagen über den thermischen Einschluss, wird jedoch ein anderer Ansatz verfolgt.

Der Laserprozess kann thermodynamisch als ein Wärmetransfer gesehen werden [Carrington94]. Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen $C_V$ ist als Verhältnis von Wärmeänderung dQ im Volumen dV zu Temperaturänderung dT im Volumen definiert [Müller94]. Mit der differentiellen Masse dm, der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen $c_v$ , der Dichte ρ und dem differentiellen Volumen dV gilt

$$C_V = dm \cdot c_v = \rho \cdot dV \cdot c_V$$

**Gl. 4-27**

Aus der Definition der Wärmekapazität folgt mit Gl. 4-27 die Zustandsgleichung

$$dT = \frac{dQ}{\rho \cdot c_V \cdot dV}$$

**Gl. 4-28**

In Gl. 4-28 werden dT durch Gl. 4-25 und dQ/dV = q(z) durch Gl. 4-13 ausgedrückt.

$$p(z) = -\frac{B \cdot \gamma}{\rho \cdot c} \cdot \alpha \cdot f_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

$$= \Gamma \cdot -\alpha \cdot f_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z}$$

$$= \Gamma \cdot q(z)$$

**Gl. 4-29.**

Bezüglich des negativen Vorzeichens von q(z) gelten die Ausführungen zu Gl. 4-13. Γ ist die Grüneisenkonstante, welche als Proportionalitätsfaktor zwischen Druck und im Volumen absorbierter Energie thermische und mechanische Materialeigenschaften vereint [Paltauff03]. Die Grüneisenkonstante ist dimensionslos und wird mit den Werten des Alkydharzes zu Γ = 0,019 berechnet. Bei PMMA liegt der Wert bei 0,21 und damit etwa 10-mal höher [Antonucci01]. Dies folgt wesentlich aus dem sehr viel höheren E- Modul von PMMA.

Der nach Gl. 4-28 mit dQ/dV = q(z) berechnete Temperaturverlauf über der Eindringtiefe ist in Bild 4-14 dargestellt. Bei gleichen angesetzten Laserparametern (Q = 0,1 J, τ = 10 ns; D = 5 mm; Top-Hat Profil) führt der sehr viel einfachere Rechenweg im Vergleich zu Gl. 4-10 auf praktisch das gleiche Ergebnis, die Abweichung der maximal gefundenen Oberflächentemperatur beträgt nur 6,5 Kelvin.

Die nach Gl. 4-29 errechnete Druckkurve über der Eindringtiefe ist in Bild 4-15 dargestellt. Der maximale Druck beträgt dabei etwa 300 bar = 30 MPa.

Die maximalen errechneten Drücke liegen bei 300 bar. Zum Vergleich sei angemerkt, dass die Drücke in Diesel- Verbrennungsmotoren bei 40 – 180 bar liegen [Seiffert04] und Hochdruckreiniger für den Heimwerkerbedarf bei etwa 150 bar operieren. Allerdings wurde hier ein Beispiel im Grenzbereich gewählt, bei welchem nicht von einer zerstörungsfreien Bearbeitung ausgegangen werden kann.

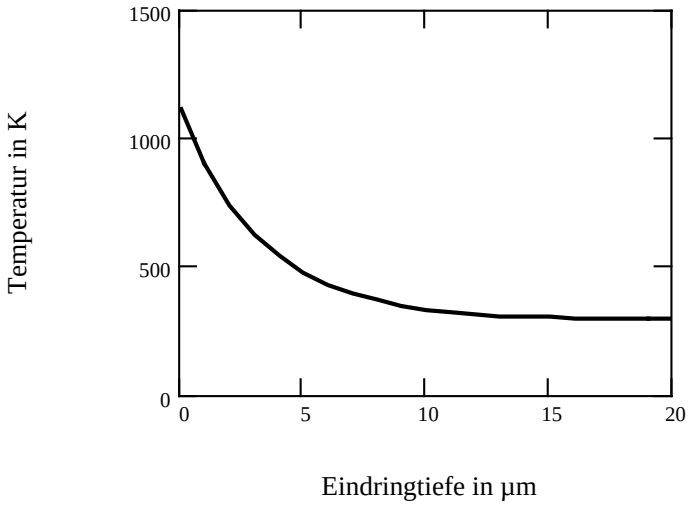



**Bild 4-14: Nach Gl. 4-28 berechneter Temperaturverlauf. Die Kurve stimmt sehr gut mit der aus Bild 4-6 überein wo maximal 1103,5 K erreicht werden. Die maximale Temperatur an der Oberfläche beträgt hier 1110 K. Laserparameter: Q =0,1J; τ = 10ns; D= 5mm; Top-Hat Profil.**

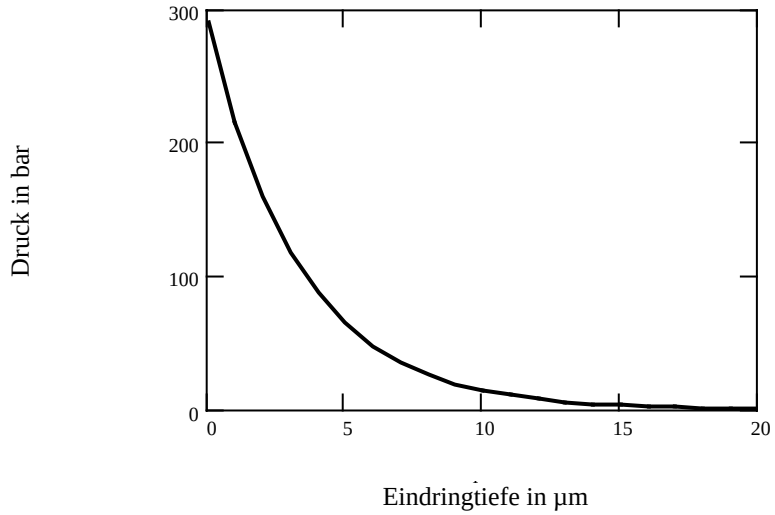



**Bild 4-15: Druckverlauf über der Eindringtiefe, berechnet nach Gl. 4-29.**

### 4.6.1 Wirkungsgrad der thermoelastischen Energiewandlung

Die durch Druck in einem Volumen gespeicherte potentielle Energie ist pV. Um ein Volumen vom Umgebungsdruck auf p zu bringen, ist pro Volumen die Arbeit

$$w = \frac{1}{2} \cdot \frac{p^2}{B}$$

**Gl. 4-30**

aufzuwenden [Paltauff03]. Wird die Druckverteilung p(z) nach Gleichung Gl. 4-29 angesetzt und über das Volumen integriert (hier über z, da p nur von z abhängt), ergibt sich

$$\frac{W_{Pot}}{Q} = \eta = \frac{1}{4 \cdot B} \cdot \Gamma^2 \cdot \alpha \cdot f_0$$

**Gl. 4-31**

Durch Einsetzen der zuvor ermittelten Materialwerte (B = 237 MPa, $\Gamma = 0{,}019$, $\alpha = 3000/cm$) und der Energiedichte $f_0 = 0{,}53$ J/cm² aus den gewählten Laserparametern wird $\eta = 6 \cdot 10^{-4}$. Von den angenommenen 100mJ Pulsenergie werden demnach lediglich 0,06 mJ als potentielle Druckenergie gespeichert.

Untersuchungen der UV- Laserbearbeitung von PMMA zeigen, dass allenfalls ein geringes Ausmaß an Materialdefekten durch thermoelastische Wellen zu erwarten ist, so lange unterhalb der Ablationsschwelle bearbeitet wird [Antonucci99]. Dies hängt mit dem geringen Wirkungsgrad des Energietransfers und der geringen Wechselwirkungsdauer zusammen. Wird oberhalb der Ablationsschwelle gearbeitet, treten nicht nur thermoelastische Wellen, sondern auch Schockwellen mit viel höheren Amplituden auf. Insbesondere an Fehlern im Materialgefüge, wo es zu hohen Spannungsspitzen kommen kann, treten dann Materialdefekte auf, die mit steigender Anzahl an Pulsen wachsen.

## 4.7 Zusammenfassung der Modellvorstellung

Ausgehend von der Energiebilanz an der Oberfläche A+R+T = 1, wurde die Temperaturverteilung durch Annahme einer spezifischen Wärmequelle q(z) berechnet. Hierzu wurde die bekannte Wärmedifferentialgleichung angewendet und das Temperaturprofil in MathCad für einen „Musterpuls“ mit 100mJ Pulsenergie und einer Pulsdauer von 10ns sowie dem Strahldurchmesser 5mm (Top-Hat Profil) berechnet. Als Materialparameter des Modellsystems wurden der Absorptionskoeffizient ($\alpha$ = 3000/cm), die Wärmeleitfähigkeit (K = 0,25 W/mK), die Dichte ($\rho$ = 1100kg/m³) sowie die spezifische Wärmkapazität (1700J/kgK) verwendet. Mit diesen Werten wurde eine maximale Oberflächentemperatur von ca. 1100°C direkt nach dem Puls berechnet. Aus der Temperaturverteilung wurde die thermische Ausdehnung im Gleichgewichtsfall berechnet und dargestellt.

Die berechnete Temperaturverteilung wurde mit einer sich durch die Definition der Wärmekapazität ergebende Temperaturverteilung verglichen. Die sehr gute Übereinstimmung der berechneten Temperaturen berechtigt zu der Vernachlässigung des Wärmeflusses während der Laserbestrahlung.

Durch Auswerten eines thermischen Modells zur Ablation, bei welchem die kritische im Volumen deponierte Energie die Ablationsschwelle bestimmt, ergeben sich Ablationsraten zwischen 2µm bis 8µm bei Energiedichten zwischen 2J/cm² und etwa 10 J/cm² pro Puls. Höhere Absorptionskoeffizienten führen in dieser Modellvorstellung zu niedrigeren Schwellenergiedichten und geringeren Abtragsraten.

Zeitliche und geometrische Einschlussbedingungen als Ursache für die Generierung photomechanischer Effekte wurden diskutiert. Der Grüneisenparameter als Proportionalitätsfaktor zwischen sich einstellendem Druck und im Volumen deponierter Energie direkt nach dem Laserpuls wurde hergeleitet und für den Alkydharzlack zu $\Gamma$ = 0,0019 bestimmt. Für das Standardsystem ergab sich daraus direkt nach einem Puls mit 10ns Dauer und 100mJ Pulsenergie bei einem Strahldurchmesser von 5mm eine exponentielle Druckverteilung mit einem Maximalwert von $P_0$ = 300bar. Der Wirkungsgrad des thermoelastischen Energietransfers wurde zu $\eta = 6 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt.

# 5 Ablationsexperimente mit Laserstrahlung

Nach einer Charakterisierung der verwendeten Lasersysteme folgt die Beschreibung der auf Ablation basierenden Experimente mit Laserstrahlung.
Verschiedene Lasersysteme kamen zum Einsatz, die einen Wellenlängenbereich von 248nm bis 1064nm, einen Pulsdauerbereich von 5ms bis 500fs und einen Pulsenergiebereich zwischen einigen µJ bis einige hundert mJ überstreichen.

## 5.1 Überblick über die verwendeten Laser

Die wesentlichen Merkmale der in den Experimenten eingesetzten Laser sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

| **Name** | **Hersteller** | **Typ** | **λ in nm** | **Pulsdauer (FWHM)** | **$Q_{max}$.** | **Bemerkung** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Speedy | IBL (Berlin) | QS- Nd:YAG | 1064 | 6,5ns | 500mJ | Prototyp homogenisierende Keramikkavität |
| DINY PQ | IBL (Berlin) | DPSSL QS-Nd:YAG | 1064 | 23 ns | 2 mJ | Zerstörschwellenmessplatz opt. Inst. TU Berlin |
| DCR-3 | Spectra Pysics (USA) | QS- Nd:YAG | 1064 | 16ns | 450mJ | Rohstrahl mit Ringstruktur |
| Brilliant B | Quantel (F) | QS- Nd:YAG | 1064 | 8ns | 750mJ | Instabiler Resonator, Rohstrahl mit unsymmetrischer Ringstruktur, MOPA - System |
| Brilliant Ultra | Quantel (F) | QS- Nd:YAG | 1064 | 6ns | 50mJ | Kompaktes tragbares Gerät, instabiler Resonator, Ringstruktur |
| Freddy Dermon | Clyxon (Berlin) | QS- Nd:YAG | 1064/532 | 360ns | 125mJ (35 mJ grün) | zwei Wellenlängen simultan, LWL, weicher Top Hat, Pulsenergie fest |
| LPX 300 LPX 200 | Lambda Physics (USA) | Excimer Laser | 248 (KrF) | 35ns | 900mJ (LPX 300) 400 mJ (LPX 200) | Rechteckprofil, Bearbeitung mit Teleskop und Masken |
| LAY 600 | Haas (D) | Nd:YAG gepulst | 1064 | min 100µs | 20J | Fasergekoppeltes System an CNC |
| fs- System | FORTH (Gr.) Laborgerät | | 248 | 500 fs | 15mJ | Pulskompression durch mehrfach- DFDL |

**Tabelle 5-1: Charakteristische Merkmale der verwendeten Lasergeräte. FWHM: Full Width at Half Maximum (Halbwertspulsbreite); QS: Quality Switched = gütegeschaltet; λ: Wellenlänge, Q: Pulsenergie, LWL: Lichtwellenleiter; MOPA: Master Oscillator Power Amplifier. DPSSL: Diode Pumped Solide State Laser, DFDL: Distributed Feedback Dye Laser.**

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass Pulse im ns- Bereich benötigt werden, um Einschlussbedingungen für den Schall einzustellen. Die meisten der verwendeten Laser weisen daher Pulsdauern von unter zehn ns bis einigen zehn ns auf. Um eine ausreichende Wirkung bei nicht allzu kleinen Strahldurchmessern zu erzielen, ist außerdem eine hohe Pulsenergie erwünscht. Für die erzielbare Flächenleistung (bearbeitete Fläche pro Zeit) ist primär die mittlere Leistung der Lasersysteme ausschlaggebend. Diese spielt in den Betrachtungen hier keine Rolle.
Viele Polymere zeigen einen starken Anstieg der Absorption bei Wellenlängen kleiner ~ 300nm. Es wurden daher auch Versuche am Excimer Laser bei der UV- Wellenlänge 248nm durchgeführt. Mit dieser Wellenlänge arbeitet auch das Femtosekunden System (fs) der griechischen Kollegen im IESL (Institute for Electron Structure and Laser) an der FORTH (Foundation for Research and Technologie Hellas). Dort konnten im Rahmen eines EU- geförderten Kleinprojektes vergleichende Ablationsversuche durchgeführt werden. Neben den kurzen Pulsen ist die relativ hohe Pulsenergie von bis zu 18mJ eine Besonderheit des Systems, das mit Pulswiederholraten < 100Hz betrieben wird. Als Pumpquelle dient ein Excimer Laser. Durch mehrfach hintereinander geschaltete Pulskompression und Verstärkung entstehen die kurzen, energiereichen Pulse.
Der Freddy Dermon mit 360ns Pulsdauer hat eine Pulslänge deutlich oberhalb der für akustischen Einschluss, der gepulste Haas Laser mit Pulsdauern von länger als 200µs liegt mit seiner Pulsdauer auch oberhalb der Schwelle für thermischen Einschluss (Kapitel 4.5). Eine Besonderheit des Freddy Dermon ist außerdem die simultane Emission von Grundwellenlänge und erster Harmonischer ($\lambda$ = 532nm). Die Technik der elektrooptischen Güteschaltung (EOM: Elektrooptischer Modulator) sowie der Frequenzverdopplung wird z.B. ausführlich in [Koechner92] beschrieben.

## 5.2 Experimentelle Anordnungen

Variationen und Ergänzungen, z. B. durch Sensoren werden bei der Beschreibung der jeweiligen Experimente dargestellt.
Aus Platzgründen wurde für die meisten Versuche mit Nd:YAG- Lasern ein gefalteter Strahlengang aufgebaut. Der unter einem geringen Divergenzwinkel aus dem Laser austretende Strahl wird zunächst durch ein Galilei Teleskop parallelisiert (kollimiert) oder leicht fokussiert, und anschließend durch zwei 45 Grad- Spiegel um 180 Grad umgelenkt. Eine Fokussierlinse längerer Brennweite (typisch 500mm) diente bei Bedarf der Einstellung des Strahldurchmessers auf der Probe (Bild 5-1).

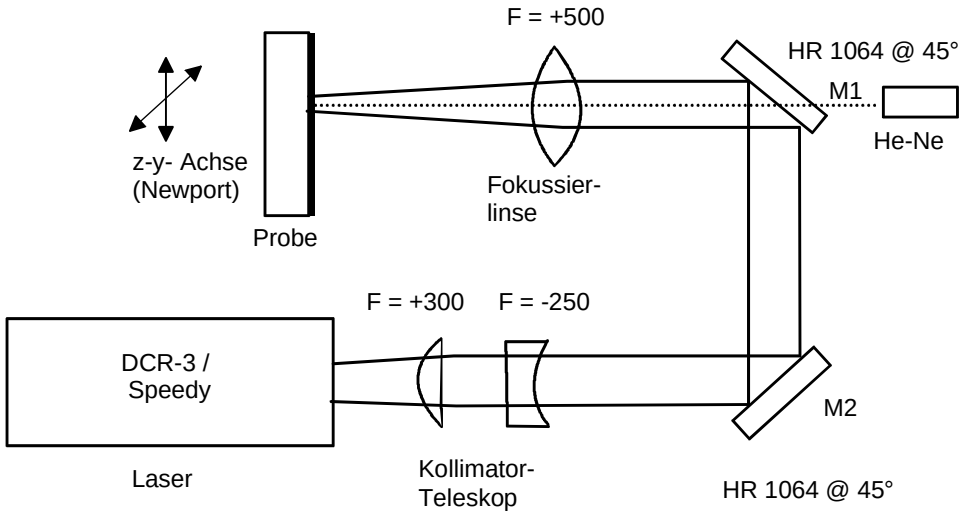



**Bild 5-1: Aufbau 1 zur Laserablation mit gütegeschalteten Nd:YAG – Lasern mit gefaltetem Strahlengang. HR 1064 @ 45 °: Hoch reflektierend für 1064nm bei 45 Grad Einfallswinkel. Der Helium – Neon – Laser (He-Ne) dient als Pilotlaser zur Detektion des Prozessortes.**

Der „Freddy Dermon“ des Berliner Herstellers Clyxon weist einen Faserausgang mit Handstück auf. Durch Variation des Arbeitsabstandes können so direkt verschiedene Strahldurchmesser auf der Probe eingestellt werden (Bild 5-2). Ein Pilotlaser (oder Ziellaser) ist in Form eines Diodenlasers im Freddy integriert und zeigt den Strahlauftreffpunkt auf der Probe. Fokus von Laserstrahl und Pilotstrahl sind nahezu deckungsgleich.

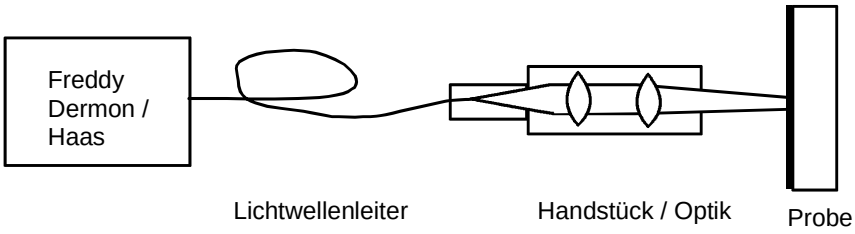



**Bild 5-2 : Prinzipieller Aufbau zur Laserablation mit dem Freddy Dermon und dem Haas Laser.**

Beim „Haas – Laser“ handelt es sich um eine Laseranlage mit angekoppelter CNC – vier Achsen – Steuerung. Der Laserstrahl wird nach dem Resonator in eine 600µm Stufenindexfaser (Multimode) mit 10m Länge eingekoppelt und einer Schneidoptik (zwei Linsen und Schutzglas) zugeführt.

Den Strahlengang der Bearbeitungsstation des UV-Excimer Laser LPX- 300 zeigt Bild 5-3. Typisch für Excimer Bearbeitungsanlagen ist die Projektion von Masken auf die Bildebene [Jaber03].

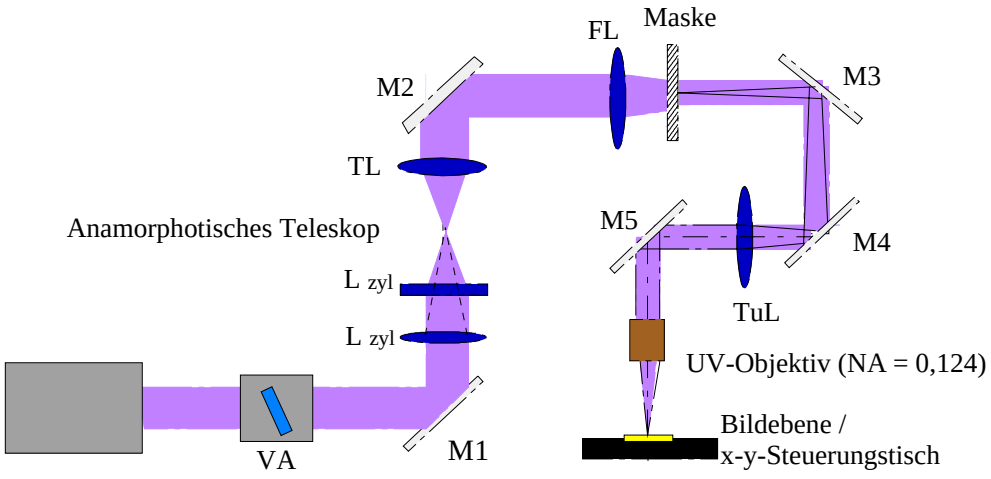



**Bild 5-3: Strahlengang der Bearbeitungsstation des LPX 300. VA: variabler Abschwächer. Ana [gr. Wortstamm= von neuem, wieder], Anamorphotisches Teleskop: Teleskop, welches die Bildproportionen verändert. FL: Feldlinse zur Erhöhung der Leuchtdichte der Maske, die von TuL als (emittierendes) Objekt „gesehen“ wird (TuL: Tubuslinse). Der durch TuL kollimierte Strahl wird durch das UV – Objektiv auf der Bearbeitungsebene abgebildet (Abb. aus [Jaber03].**

### 5.2.1 Aufteilung der Proben

Die Aufteilung der Proben für Reihenuntersuchungen ist nachfolgend skizziert. Das Bewegen der Proben erfolgte üblicherweise mit Hilfe einer Newport 3- Achsen Bewegungseinheit, zu deren Steuerung eine „Newport Motion Control“diente.

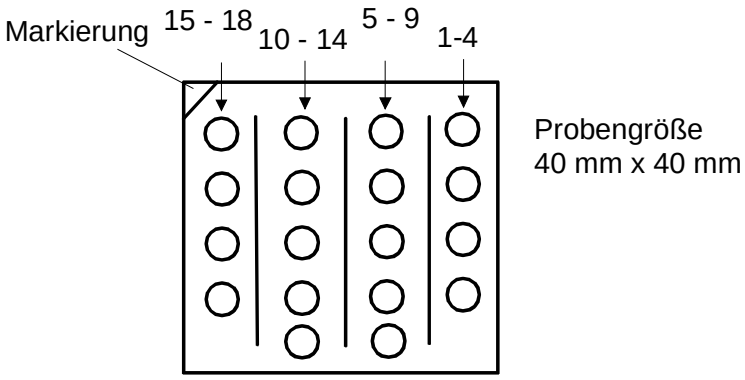



**Bild 5-4: Aufteilung der Proben für systematische Untersuchungen. Innerhalb der Laserfelder wurde entweder die Pulsenergie oder der Strahldurchmesser oder die Pulsanzahl variiert. Die drei senkrechten Striche deuten auf den Ritztest hin, der vorher durchgeführt wurde.**

## 5.3 Schwellintensitäten

Um die Vorstellung der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und dem Alkydharzlack zu präzisieren, werden die in den Experimenten festgestellten Modifikationen erläutert. Der Prozess der Lasermaterialbearbeitung ist selbst bei Anwendung von längeren Pulsen im ms- Bereich ein vergleichsweise schneller Prozess. Die kürzesten Pulse bei der Wellenlänge $\lambda = 1064nm$ emittiert der Speedy mit $\tau = 6{,}5ns$. Mit dem Haas- Laser wurde die Intensität für eine Modifizierung des Lackes bei den kürzesten am Gerät sinnvoll einstellbaren Pulsen von $\tau = 230\mu s$ bestimmt. Damit wird ein Verhältnis der Pulsdauern von 1:38000 oder vier Größenordnungen überstrichen. Mit dem fs- System ($1fs = 10^{-15}s$) wurden keine Schwellen ermittelt, sondern lediglich einige vergleichende Tests durchgeführt.

Die ersten Werte in Tabelle 5-2 wurden am Zerstörschwellenmessplatz am optischen Institut der TU – Berlin durch visuelle Kontrolle während der Bearbeitung bestimmt. Es wurde davon ausgegangen, dass eine sichtbare Emission von Strahlung der Indikator für eine einsetzende Zerstörung der Beschichtung ist. Dabei wurde bei gleicher Pulsenergie einmal mit Einzelpulsen, einmal bei einer Frequenz von 200 Hz (Bestrahlungsdauer etwa 1s) gemessen. Der Strahldurchmesser ist hierbei mit 550µm (ca. 5 cm außerhalb des Fokus einer Linse mit 200mm Brennweite) deutlich kleiner als bei den übrigen Experimenten. Er wurde mit der Schneidenmethode nach DIN 11146 bestimmt und enthält 87 % der Laserleistung (siehe Anhang).

Einen Vergleich der Modifikationsschwellen (MS) bzw. Zerstörschwellen (ZS), bei verschiedenen Lasersystemen aus verschiedenen Experimenten abgeleitet, geben die Werte in Tabelle 5-2.

Bei einer Modifikation verändert sich die Oberfläche sichtbar, ohne das es nach vielen (z.B. einhundert) Pulsen zu einem merklichen (ohne optische Hilfsmittel sichtbaren) Materialabtrag kommt. Bei der Zerstörschwelle wird davon ausgegangen, dass ein kontinuierlicher, makroskopisch sichtbarer Materialabtrag stattfindet. Dies hängt auch damit zusammen, dass die hier vorgestellten Untersuchungen sich auf Einzelpulsanwendungen beziehen.

Es werden in Tabelle 5-2 bei Strahldurchmessern > 1mm die mittlere Energiedichte und die mittlere Intensität angegeben. Die im Labor gemessenen Energien bzw. Leistungen werden dabei als homogen über den Querschnitt verteilt gedacht. Als Strahldurchmesser wird der Wirkungsdurchmesser angegeben, bei welchem auf der Probe noch eine Modifikation bzw. ein Abtrag festgestellt wurde. Die Werte in Klammern in Tabelle 5-2 geben den prozentualen Wert der berücksichtigten Pulsenergie bzw. Pulsleistung an. Für den DINYQ mit Gaußprofil im Fokus wird der Faktor Zwei für die maximale Energiedichte im Zentrum des Strahls angegeben.

| Laser/ Pulsdauer (FHWM) | Bemerkungen | Pulsenergie Q in mJ | Strahl-durchmesser D in mm | Energiedichte f in mJ/cm² (% Energieein-schluss) | Leistungsdichte I in MW/cm² |
|---|---|---|---|---|---|
| DINY PQ<br>Einzelpulse<br>τ = 23 ns | ZS durch visuelle Kontrolle während Bestrahlung / drei Probenorte gemittelt | 1,15 | 0,55 | 484 (87 %)<br>Faktor zwei (Gaußprofil) => maximale Energiedichte 968 | 21 Faktor 2 => max. Leistungsdichte<br>42 |
| DINY PQ bei 200Hz | s.o. aber bei 200Hz, ca. 1s Bestrahlungsdauer | 0,62 | 0,55 | 261 (87%)<br>{max 522 s.o.} | 11,35<br>{22,7 s.o.} |
| Speedy<br>τ = 6,5 ns | < ZS<br>Dauerhafte Bestrahlung von Lackproben ohne sichtbare Modifikation möglich | 350 | 20 | 111,4 (~100%) | 17,14 |
| | ~ MS<br>Nach vielen Pulsen werden leichte Modifikationen an der Oberfläche sichtbar | 35 | 5 | 178 (~100%) | 27,38 |
| | Modifikationen nach einem bis wenigen Pulsen sichtbar; ~ Zerstörschwelle | 200 | 9 | 318 (~100%) | 48,9 |
| Freddy<br>τ = 360ns | < MS<br>Auch nach vielen Pulsen keine Modifikationen sichtbar | 125 | 5 | 637<br>(~100%) | 1,77 |
| | ~ ZS | 125 | 3,5 | 1300<br>(~100%) | 3,61 |
| Haas Laser<br>τ hier 230µs | Nach 200 Pulsen leichte Modifikationen sichtbar | 800 | 6 | 2850<br>(~100 %) | 0,00175 |
| Lambda Physics LPX 200<br>τ = 35ns | ~ ZS, **UV** – Laser 248nm<br>Oberfläche wirkt „angehaucht“ aber kein deutlicher Abtrag | 175 | 6,8 | 482<br>(~ 100% nach Irisblende) | 13,8 |

**Tabelle 5-2: Zerstör- und Modifikationsschwellen des schwarzen Alkydharzlackes 1 bei Verwendung verschiedener Lasersysteme. Außer den LPX – Systemen emittieren alle Laser Strahlung der Wellenlänge1064nm, der Freddy Dermon zusätzlich (simultan) auch noch die zweite Harmonische bei 532nm (grün). Längere Pulse erfordern höhere Energiedichten für eine einsetzende Modifikation, aber auch geringere Leistungsdichten.**

Der mit dem Speedy Laser ermittelte Zerstörschwellenbereich zwischen ~20 MW/cm² bis etwa 50MW/cm² wurde grob auch bei anderen Beschichtungen als eine typische Schwelle für gütegeschaltete Nd:YAG- Laser festgestellt, bei welcher Farbstoffe ausbleichen oder eine Umfärbung einsetzt. Eine grafische Umsetzung der Resultate sieht man in Bild 5-5.

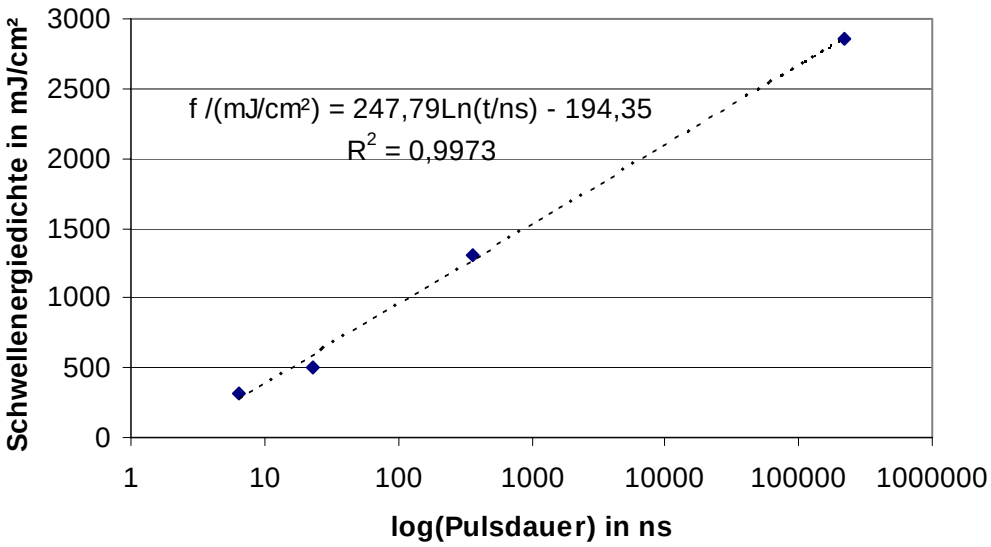



**Bild 5-5: Schwellenergiedichte für die Ablation des schwarzen Alkydharzlackes in Abhängigkeit von der Pulsdauer. Bei der gewählten logarithmischen Darstellung der Pulsdauer ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Überstreichen die Pulsdauern vier Größenordnungen, erhöht sich die Schwellenergiedichte um nur ungefähr eine Größenordnung. Ohne Dissipation von Energie und bei rein thermischer Schwelle ergäbe sich eine konstante Schwellenergiedichte.**

Nach Bild 5-5 hängt die Schwellenergiedichte vom Logarithmus der Pulsdauer ab. Bei rein thermischer Wirkungsweise und ohne Dissipation von Energie wäre die Schwellenergiedichte unabhängig von der Pulsdauer. Da sich die applizierten Leistungsdichten über vier Größenordnungen erstrecken, während die nötigen Energiedichten nur um etwa eine Größenordnung variieren, spricht das Ergebnis für einen thermisch dominierten Schwellwert.

Nach Gl. 4-17 führt die ~ 35.000-fache Pulsdauer des 230µs- dauernden Pulses gegenüber dem 6,5ns- Puls zu einer ca. 190-fachen Wärmeeindringtiefe $L_Q$. Ein beträchtlicher Teil der eingestrahlten Energie verläßt daher den Bereich der optischen Eindringtiefe bereits während des Laserpulses. Hieraus erklärt sich grundsätzlich, das bei längeren Pulsen höhere Energiedichten erforderlich sind.

## 5.4 Abtragsraten

Wären rein thermische Einflüsse entscheidend, würde auch bei kurzen Pulsen als dominierender Mechanismus die Prozesskette „Schmelzen- Verdampfen“ auftreten. Schon die Ergebnisse einer visuellen Betrachtung der Laserablation stehen hierzu im Widerspruch (siehe Einleitung).

Eine Eingrenzung der dominierenden Mechanismen kann durch Feststellen der Abtragsraten getroffen werden (vgl. Wechselwirkungsmodelle). In Bild 5-6 sind für den gütegeschalteten Nd:YAG – Laser sowie den Excimer Laser einige aus den Experimenten abgeleiteten Abtragsraten dargestellt. Unter Einbeziehung der Ablati-

onsschwellen (Kapitel 5.3) gilt für jede einzelne Wellenlänge ein logarithmischer Zusammenhang (vgl. Fitkurven in Bild 5-6). Dies bedeutet zunächst – bis auf einen eventuell zu bestimmenden Faktor- dass die optische Eindringtiefe in Übereinstimmung mit dem thermischen Modell die Abtragstiefe bestimmt.

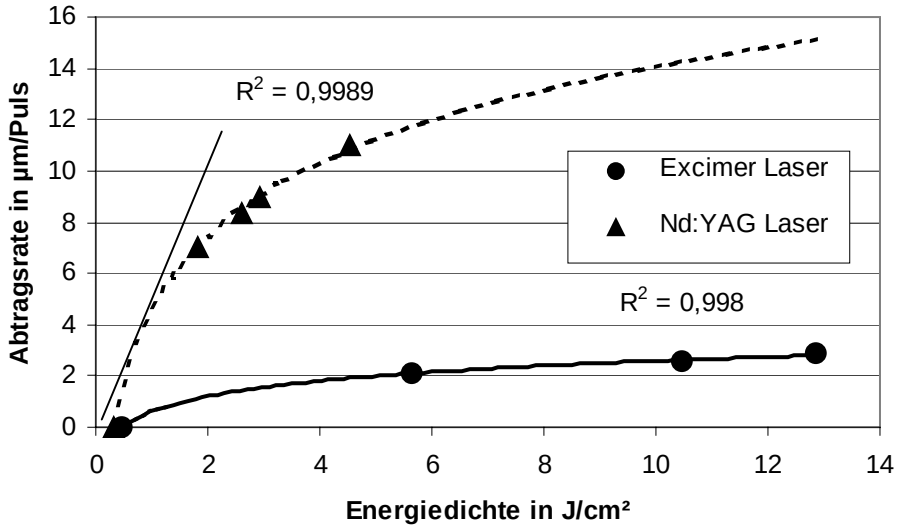



**Bild 5-6: Abtragsraten in µm/Puls über Energiedichte (an der Oberfläche) für Bestrahlung des Alkydharzlackes mit UV – Excimer Laser ($\tau$ = 35ns, $\lambda$ = 248 nm) und QS- Nd:YAG - Laser ($\tau$ = 6,5ns, $\lambda$ = 1064 nm). Eingezeichnet ist jeweils eine logarithmische Trendlinie. Der Kehrwert der Steigung einer bei 0/0 beginnenden Tangente (Maß für die im Volumen deponierte Energie im Verdampfungsmodell) wird für den Excimer Laser zu ~ 15J/mm³ bestimmt, für den Nd:YAG – Laser (Speedy) zu 1,7 J/mm³. Gegenüber dem Wert von 8J/mm³ nach Bild 4-10 bedeutet dies eine deutlich niedrigere Energierate für den Nd:YAG – Laser als nach dem thermischen Modell für $\alpha$ = 3000/cm berechnet. Nur am Berührpunkt der Tangente mit der Kurve ist der Funktionswert der Fitkurve gleich der numerischen Steigung der Tangente.**

Gegenüber dem nach Bild 4-10 errechneten Wert von 8J/cm² für das Verdampfungsmodell ist der experimentell ermittelte Wert für den Nd:YAG- Laser nur ein Fünftel so hoch. Bei Bearbeitung mit dem Excimer Laser muss man etwa die doppelte Energie im Volumen deponieren wie nach dem thermischen Modell berechnet. Dies ist in Anbetracht einiger Unsicherheiten bezüglich der in der Modellrechnung verwendeten Daten eine recht gute Übereinstimmung, so dass bei der Bearbeitung mit dem Excimer Laser offenbar tatsächlich ein thermischer Mechanismus dominiert. Nach dem Modell von Karr ist die kritsche, im Volumen zu deponierende Energie unabhängig von der Wellenlänge (d.h. dem Absorptionskoeffizienten des Materials). Man müßte aber die Kurve für den Excimer Laser bis annähernd zum Nullpunkt verschieben, um überhaupt eine gemeinsame Tangente mit der Kurve für den Nd:YAG-Laser anlegen zu können. Dies führt in Zusammenhang mit den Prozessbeobachtungen (akustische Emissionen, Aussehen der Ablationsprodukte) zu dem Schluss, dass verschiedene Mechanismen bei den verschiedenen Lasersystemen dominieren.

Der Abrag mitkurzepulsten Nd:YAG – Lasers ist bei einer Energiedichte um 1J/cm² an der Oberfläche etwa fünf mal effizienter, als wenn man eine Substanz durch Laserbestrahlung verdampfen würde, die einen Absorptionskoeffizienten von 3000/cm aufweist und man eine Schwellenergiedichte von 970mJ/cm² benötigt (vgl. Probenstandard).
Im Ergebnis folgt, dass das Material sicher nicht vollständig verdampft wird, sondern dass die photomechanischen Wechselwirkungen wesentlich zum Abtragsmechanismus beitragen. Das Material wird aufgebrochen und erhält die nötige kinetische Energie zum Abtransport aus der Wechselwirkungszone. Dabei wird das Material auch erwärmt, es müssen aber nicht, wie beimVerdampfungsmodell, sämtliche Bindungen zur Überführung in den gasförmigen Zustand gelöst werden.
Während somit die Schwellintensitäten für eine Zerstörung an der Oberfläche nach Kapitel 5.3 durch thermische Prozesse zu deuten sind, haben bei den Abtragsraten auch nicht thermische Mechanismen einen Einfluss. Der Abtrag ist effizienter, d.h. es werden geringere Energien benötigt als wenn das Material verdampft würde.
Der logarithmische Zusammenhang in Bild 5-6 folgt allein aus der Absorption der Laserstrahlung gemäß des Beerschen Absorptionsgesetzes. Es sind aber ohne Vergleich der Energieraten bzw. Abtragsraten keine Aussagen bezüglich der Prozessmechanismen möglich.

## 5.5 Direkte Korrelation zwischen Pulsenergie und Haftfestigkeit

Der Nachweis einer direkten Korrelation zwischen der Haftfestigkeit und Laserparametern zum Abtrag der Schicht konnte in keinem der Ablationsexperimente nachgewiesen werden. Dies liegt nur zum Teil an den schwer interpretierbaren und stark streuenden Ergebnissen der mechanischen Vergleichstests, im Wesentlichen aber an den festgestellten bzw. vermuteten Ablationsmechanismen.
Zwar spielen photomechanische Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle im Mechanismus, offenbar aber kaum in der postulierten Art und Weise (siehe auch Kapitel 4.5). Auf diese Aussage führen folgende Beobachtungen und Schlussfolgerungen: :

- Auch bei Verwendung des homogensten zur Verfügung stehenden Strahlprofils des „IBL Speedy“ Lasers wurde am System schwarzer Alkydharzlack bei der vorderseitigen Ablation kein Abspringen größerer Bruchstücke beobachtet.
- Bei Versuchen zur Ablation mit Einzelpulsen lassen sich durch Variation von Pulsenergie und Schichtdicke scheinbar beliebig dünne Restschichten einstellen. Im Gegensatz zu den Stirnzugversuchen „versagt“ der Alkydharzlack vorzugsweise durch „laserinduzierten Kohäsionsbruch“ . Dies führt – auch durch Auswertung der Abtragstiefen – auf einen Prozess, bei welchem die

optische Eindringtiefe eine Zone verminderter Strukturfestigkeit bestimmt, innerhalb der starke mechanische Spannungen zum Materialabtrag führen. Das Material wird dabei nicht verdampft.

- Gelingt bei dünneren Schichten ein vollständiger Abtrag in einem einzelnen Puls, so zeigen Aluminiumoberflächen partiell bereits Anzeichen einer Modifikation durch Laserstrahlung.
- Bei Glassubstraten verbleibt bei der Ablation ein bis drei µm starker an Pigmenten verarmter Restfilm auf der Oberfläche, welcher erst bei etwa vierfach erhöhter Leistungsdichte entfernt werden kann. Dieser Film verbleibt nicht bei der Ablation mit UV- Laserstrahlung (248nm).

  Wegen der geringen Absorption der Alkydharzmatrix für den NIR- Laserstrahl des Nd:YAG – Lasers, werden bei der Ablation hauptsächlich die Pigmente aus der Matrix herausgeschleudert, wobei die Matrix mit fortgerissen wird. Der hierbei dominierende Mechanismus stellt sich in Folge des wirksamen geometrischen Einschlusses zwischen Matrix und Pigment ein.

In Bild 5-7 und Bild 5-8 sind, in Ergänzung zu Bild 5-6, die auf das Volumen bezogenen Abtragsraten bei Bestrahlung von Lack1 auf Al- und Glassubstrat dargestellt. Links wird jeweils die Abtragsrate über der Schichtdicke, rechts über den Mittelwerten der kritischen Kraft dargestellt. Die Schichtdicken 15µm und 25µm konnten nicht mit Einzelpulsen abgetragen werden.

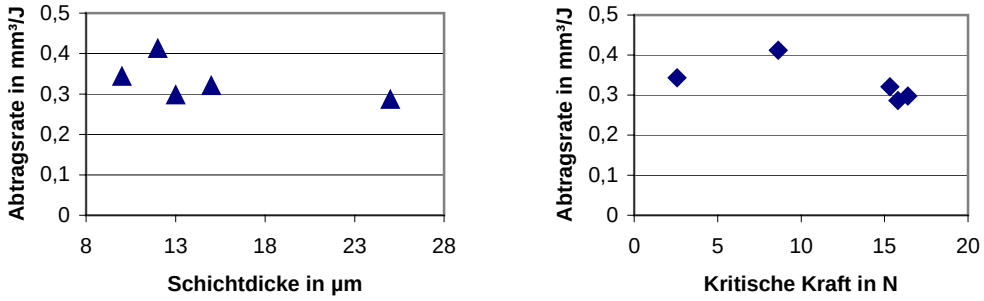



**Bild 5-7: Abtragsrate über Schichtdicke und kritischer Kraft für fünf beschichtete Al-Proben, bearbeitet mit dem Speedy Laser. Die Abtragsrate ist näherungsweise konstant und korreliert hier weder mit der Schichtdicke, noch mit der kritischen Kraft.**

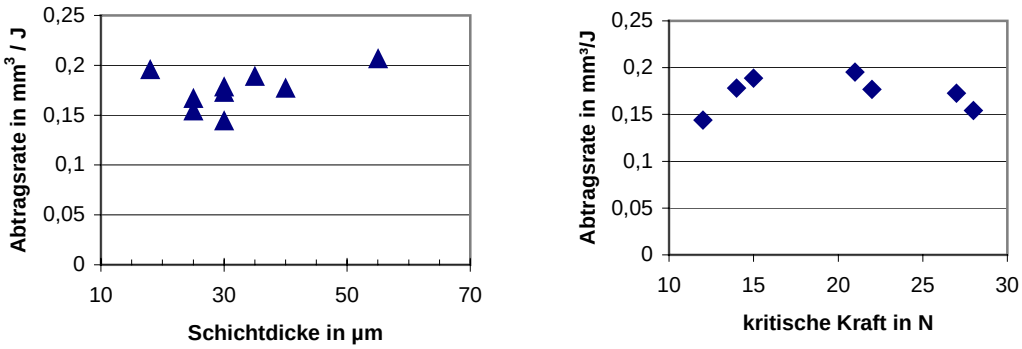



**Bild 5-8: Abtragsraten über Schichtdicke und kritischer Kraft bei Bearbeitung beschichteter Glassproben mit dem DCR-3 Laser. Es ist keine Korrelation erkennbar. Die Abtragsraten sind im Durchschnitt halb so groß wie beim Speedy Laser und Al- Substraten.**

Eine Korrelation zwischen Abtragsrate, Schichtdicke und kritischer Kraft ist nicht zu erkennen. Die Glasproben wurden mit dem DCR-3 bearbeitet, da der Speedy Laser nicht mehr zur Verfügung stand.

Die Schichtdicken wurden jeweils mit einer Messuhr (Fa. Käfer, Auflösung 1µm) bestimmt. Die hier gegebenen Energiewerte wurden mit einem Gentec Joulemeter (pyroelektrischer Detektor) gemessen.

Für Alkydharz auf Aluminium, bearbeitet mit dem Speedy Laser, bestätigt Bild 5-9, dass die Abtragsrate nicht von der Schichtdicke abhängt (d.h. der Entfernung des Substrats von der Probenoberfläche) und mit dem zweiten und dritten Puls nahezu die gleichen Abtragsraten erzielt werden, wie mit dem ersten Puls.

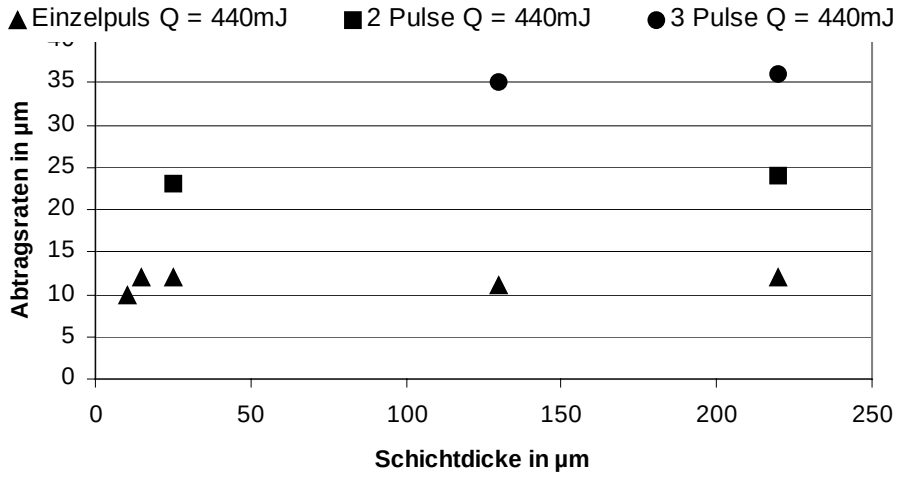



**Bild 5-9: Mit Pulsen von Q = 440mJ bei einem Strahldurchmesser von 3,5mm erzielte Abtragsraten auf Al- Substraten mit Lack1 unterschiedlicher Dicke (Energiedichte 4,5J/cm²). Beim ersten Datenpunkt (10µm, 10µm) ist die Schicht nur 10µm stark gewesen, so dass nicht der gesamte zweite Puls zum vollständigen Abtrag benötigt wurde. Bis einschließlich des dritten Pulses sind die festgestellten Abtragsraten innerhalb der Messgenauigkeit konstant 11µm – 13 µm pro Puls. Die Abtragstiefen wurden mit Messuhr (+- 0,5µm) und Fokuslage unter dem Lichtmikroskop bestimmt.**

Bei einer durch photomechanische Prozesse dominierten Abtragstiefe wäre ein anderes Ergebnis zu erwarten gewesen. Demnach wäre bei einer Abtragstiefe von 11 bis 13 µm pro Puls eine 15µm starke Schicht an der Grenzfläche zumindest teilweise (d.h. in manchen Versuchen und in einem Teil der bestrahlten Fläche) durch die sich ausbreitende Druckwelle getrennt worden. Darüber hinaus wären – ohne Modifikation des Substrates – saubere Trennungen an den Grenzflächen zu erwarten.
Die photomechanischen Wechselwirkungen zeigen sich nach diesen Untersuchungen der direkten Ablation von der Vorderseite trotz gegebenen zeitlichen Einschlusses nicht als trennender Mechanismus an der Grenzfläche, sondern sie

- führen zum Aufbrechen des Materials (bei gleichzeitig erhöhten Temperaturen) und Rissbildung durch thermisch induzierte Spannungen
- tragen zum Abtransport des aus dem Verbund gelösten Materials bei
- verursachen akustische Emissionen während der Bearbeitung

Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, regt der photomechanische Energietransfer auch Material (zu Schwingungen) an, welches sich außerhalb des direkt bestrahlten Bereichs befindet. Dies geschieht bereits unterhalb der Ablationsschwelle.

*Bemerkung zu Metallschichten*
Bearbeitet man mit dem gütegeschalteten Nd:YAG- Laser dünne Metallschichten auf Glas (Versuche wurden z.B. mit Molybdänschichten auf Glas durchgeführt), so gelangt aufgrund der oberflächennahen Absorption von Metallen ($1/\alpha << 0{,}1\mu m$) sicher kein Laserlicht an die Grenzfläche. Dennoch kann man im Experiment auch hier einen Abtrag in größeren Bruchstücken (Flitter) beobachten. Es entsteht keine mit dem bloßen Auge wahrnehmbare Schmelze. Die geometrischen Verhältnisse (Schichtdicke ~ 1µm) und die Werkstoffeigenschaften (geringe Dämpfung, hohe Wärmeleitfähigkeit) sind derart eingestellt, dass thermoelastische Druckwellen erstens sehr hohe Drücke annehmen (Grüneisenparameter ist proportional zum Kompressionsmodul, außerdem sehr hohe Temperaturgradienten) und sich die Wärme bereits nach Pulsende bis an die Grenzfläche ausgebreitet haben kann. Die durch thermische Ausbreitung entstehenden Spannungen wirken dann direkt auf die Grenzfläche. Dieses Beispiel zeigt, das es u. U. sehr schwierig ist, die rein thermischen Spannungen (1. Art) von den durch akustische Wellen hervorgerufenen Spannungen (2. Art) zu unterscheiden. Die Aussage, dass es sich um Mischprozesse handelt, mag im Einzelnen unbefriedigend bleiben.
Bei den metallischen Proben auf Glas war es nicht möglich, die Strukturfestigkeit durch vergleichende mechanische Experimente zu skalieren. Es eröffnete sich kein Weg, eine sinnvoll einstellbare Reihe der Stabilität der Grenzfläche („Haftfestigkeit“) herzustellen. Vorhandene Proben ließen sich mit den gleichen Laserparame-

tern abladieren und zeigten auch keine erkennbaren Unterschiede hinsichtlich der Stabilität der Beschichtung. Dies gilt z.B. auch für die Entschichtung von CD's (Compact Disc), wobei eine Aluminiumschicht von einer Polycarbonat- Unterlage abladiert wird.

## 5.6 Geometrischer Einschluss

Es wurde einleitend erwähnt, dass der Grundgedanke zu dieser Arbeit bei der Beobachtung von Ablationsvorgängen an größeren, lackierten Flächen entstand. Dabei konnte häufiger beobachtet werden, dass größere Bruchstücke vom Untergrund abplatzten, ohne dass der Untergrund oder die Abtragsprodukte thermisch geschädigt wirkten.

### 5.6.1 Ein modellhaftes Beispiel ?

Ein scheinbares „Paradebeispiel" für einen photomechanischen Mechanismus zeigt Bild 5-10. Die Probe ist ein Testmaterial von Daimler Chrysler. Es handelt sich um eine Kunststoffprobe mit einer roten Kunststoffbeschichtung, das Material der Beschichtung ist nicht bekannt, das Substrat ist eine PVC – Variante, die Schichtdicke beträgt 60µm.

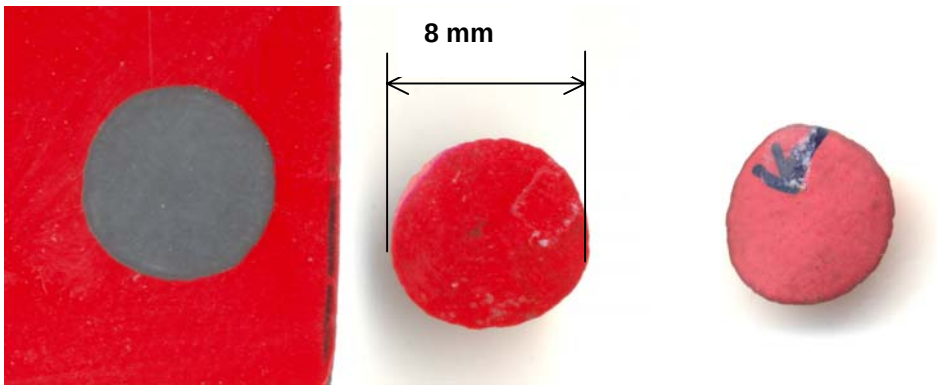



**Bild 5-10: Spotgröße 8mm, vollständiger Abtrag der Schicht mit Einzelpuls bei f ~ 500mJ/cm². Schichtdicke 60µm. Volumen des abgetragenen Spots 3 mm³. Abtragsrate 12 mm³/J. Von links: Substrat nach der Bearbeitung, abladierter Spot (Vorderseite), abladierter Spot (Rückseite). Die Markierung rechts im Bild wurde nachträglich angebracht. Die Abtragsrate ist 30mal so hoch wie bei der Bearbeitung des schwarzen Alkydharzlackes mit demselben Laser.**

Zunächst war erstaunlich, dass reproduzierbar der gesamte Bereich des Strahldurchmessers in einem einzelnen Puls entfernt wurde. Dies gelang mit dem Speedy Laser bei Leistungsdichten ab etwa 80MW/cm² (Q = 250mJ, D = 8 mm, f = 500 mJ/cm², τ = 6,5ns). Ein komplettes Ablösen der Schicht wurde auch mit dem inhomogenen DCR-3 Strahlprofil, sowie dem Quantel Ultra- also mit allen Systemen mit einer Pulsdauer von unter 10ns erzielt. Die Abtragsrate war bei Verwendung des IBL

Speedy mit 12mm³/J dabei 30-mal höher als bei der Bestrahlung des schwarzen Alkydharzlackes mit dem gleichen Laser (vgl. Bild 5-7).
Mit den sehr viel längeren Pulsen des Freddy Dermon Laser (360ns) wurde hingegen trotz höherer Energiedichte nicht das komplette Ablösen der Deckschicht, sondern eine Blasenbildung ohne Trennen des Randbereiches festgestellt (bei Q = 60mJ, D = 2mm => f = 1,9 J/cm², I = 5,3MW/cm²).
Dies wurde zunächst als ein Indiz für die Richtigkeit der Eingangshypothese aus Bild 3-1 angesehen. Nach den Ergebnissen der Bearbeitung des schwarzen Lackes, sowie genaueren Betrachtungen der Kunststoffprobe, wird jedoch ein anderer Mechanismus vermutet; im Kapitel geometrischer Einschluss wird dieser als „quasi rückwärtige Ablation“ bezeichnet (Bild 3-17 und Bild 5-11).
Dieser Mechanismus wird in der Literatur zur Laserablation bislang wenig beachtet, wird hier aber als dominierender Prozess bei einer Reihe von Ablationsproblemen angesehen. Wie gezeigt werden wird, ist die Abtragseffizienz bei geometrischem Einschluss (durch rückwärtige oder quasi- rückwärtige Ablation) allgemein um bis zu zwei Größenordnungen höher als bei der „normalen“ Ablation. Photomechanische Wechselwirkungsmechanismen treten hier besonders deutlich in Erscheinung. Der Zusammenhang zu Bild 5-10 wird weiter unten hergestellt.

### 5.6.2 Vergleichende Experimente zur rückseitigen Ablation

Um vergleichende Untersuchungen zur Ablation von der Vorder- bzw. Rückseite her durchführen zu können, muss das Substrat für die verwendete Wellenlänge transparent sein (Bild 5-11).

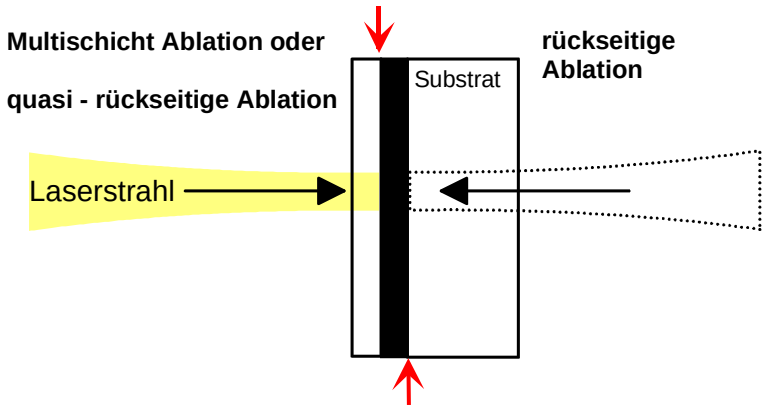



**Bild 5-11: Rechts ist (nochmals) der Mechanismus der rückseitigen Ablation dargestellt. Auch durch Mehrfachbeschichtung oder transparente Beschichtungen (bei absorbierendem Substrat) kann ein Mechanismus eingestellt werden, welcher der rückwärtigen Ablation entspricht. Hier transmittiert in der linken Bildhälfte der Laserstrahl durch Schicht 1 und wird an Schicht 2 absorbiert. Die senkrechten Pfeile zeigen die jeweilige Grenzfläche an, an welcher die Ablation einsetzt.**

Der wesentliche Unterschied einer photomechanischen Betrachtungsweise liegt in der Einteilung „feste“ oder „freie“ Grenzfläche. Eine feste Grenzfläche kann sich nicht beliebig in einen (gasförmigen-) Bereich des Raumes ausbreiten, da sie von angrenzenden Festkörpern daran gehindert wird.
Die akustischen Wellen werden außerdem an festen Grenzflächen mit anderen Phasenbeziehungen reflektiert als an freien, wodurch sich unterschiedliche Schallschnellen und Druckverhältnisse einstellen (vgl. Kapitel 4).
Beim Nd:YAG – Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm kommen bei der rückseitigen Ablation kann man als Substrate Quarzglas, Floatglas oder transparente Kunststoffe (Acrylglas POM, Plexiglas PMMA, Polycarbonat PC) verwenden. Bei zu hoher Leistungsdichte (einige 10 bis einige 100 MW/cm²) reagieren Kunststoffe mit einer Trübung im Inneren des Materials, so dass Gläser hier eine weite höhere Sicherheit hinsichtlich der Zerstörung bieten.
Im Falle von UV- Bestrahlung können als Substrate Quarzglas, $CaF_2$ (Kalziumfluorid) oder $Al_2O_3$ (Korund bzw. Saphir) verwendet werden, wobei dickere $Al_2O_3$ Substrate nicht mehr genügend Transparenz aufweisen (der Übergang zeigt sich dabei durch eine intensiver werdende, rötliche Lumineszenz des Substrates).
Um einen Vergleich zwischen vorderseitiger und rückseitiger Ablation zu erhalten, hat sich folgender Ablauf als hilfreich erwiesen:

1. Feststellen der Pulsenergie (bei gegebenem Strahldurchmesser und Pulsdauer) zur Ablation mit Einzelpuls von der Rückseite her. Es ist dabei eine Definitionsfrage, ob die kritische Pulsenergie bei einer beginnenden Blasenbildung oder einer vollständigen Ablation angesetzt wird. Je nach subjektiver Entscheidung kann die Schwellenergie zur Ablation um einen Faktor von Zwei differieren.
2. Ablation der Probe mit der zuvor festgestellten Pulsenergie und Auszählen der Pulse bis zum ersten Lichtdurchlass eines auf den Ablationsspot zeigenden He-Ne- Lasers. Durch das Kriterium „erster Lichtdurchlass“ wird eine eher konservative Auswertung in dem Sinne vorgenommen, dass keine vollständige Ablation über den gesamten Strahldurchmesser hinweg stattfinden muss.
3. Definition der rückseitigen Ablationseffizienz $\eta$ aus dem Verhältnis der Anzahl der benötigten Pulse oder der benötigten Gesamtenergien, um ein bestimmtes Volumen V zu abladieren.

Erste Definition über das Verhältnis der benötigten Pulse:

$$\frac{N_{vorne}}{N_{rück}} = \frac{N_{vorne}}{1} := \eta$$

**Gl. 5-1.**

Zweite Definition über die Abtragsraten:

$$\eta_{rück} := \frac{V_{rück}}{Q_{rück}} \qquad \eta_{vorne} := \frac{V_{vorne}}{Q_{vorne}} \quad in \frac{mm^3}{J}$$

=>

$$\eta := \frac{\eta_{rück}}{\eta_{vorne}} = \frac{V_{rück}}{V_{vorne}} \cdot \frac{Q_{vorne}}{Q_{rück}}$$

**Gl. 5-2.**

Die Effizienzdefinition nach Gl. 5-2 berücksichtigt nicht, dass vom letzten Puls evtl. nur ein Teil zur Ablation der Beschichtung benötigt wird. Dies kann bei $N_{vorne} = 5$ zu einem maximalen Fehler von ~ 20%, bei $N_{vorne} = 10$ zu einem Fehler von maximal zehn Prozent führen. In den Reihenuntersuchungen wurde die Probe daher zunächst mit steigender Zahl von Einzelpulsen von der Vorderseite her bestrahlt. Die ermittelte Anzahl der Pulse zur vollständigen Ablation der Schicht wurde anschließend um Eins reduziert und die Energiedichte (Strahldurchmesser) beim letzten Puls soweit variiert, bis die Schicht gerade noch abladiert wurde.
Es kann nach Definition laut Gl. 5-2 berücksichtigt werden, dass die Schwellenergiedichte für rückseitige Ablation durch einen Einzelpuls nicht gleichbedeutend mit der effizientesten Energiedichte für die vorderseitige Ablation ist (vgl. Bild 5-6). Dann ist vorher für die vorderseitige Ablation die maximale Abtragsrate (mit dem verwendeten Lasersystem) festzustellen. Gl. 5-2 ist daher zunächst nur für die gewählten Parameter aussagekräftig.
Sollen vom jeweiligen Lasersystem unabhängige Effizienzen berechnet werden, bzw. verschiedene Lasersysteme verglichen werden, so ist allgemein nicht mit den Pulsanzahlen, sondern mit der benötigten Gesamtenergie Q zu rechnen.
Abtragsraten für die Bestrahlung der Vorderseite sind bereits in Kapitel 4.4 und Kapitel 4.5 dargestellt. Nachfolgend daher nur Werte für die rückseitige Ablation (Bild 5-12 und Bild 5-13).

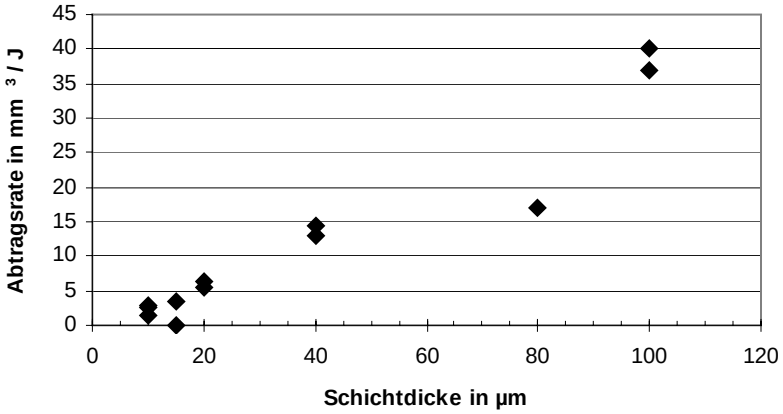



**Bild 5-12: Mit dem Freddy erzielte Abtragsraten auf schwarzem Alkydharzlack, von der Rückseite her bestrahlt. Die Abtragsrate steigt mit steigender Schichtdicke. Als Ursache wird vermutet, dass die Schwelle für einen Abtrag durch Verdampfen eines geringen Schichtanteils bestimmt wird. Durch den Prozess des nahezu isochoren Heizens wird so ein Überdruck erzeugt, durch den eine gewisse Materialstärke abgelöst werden kann.**

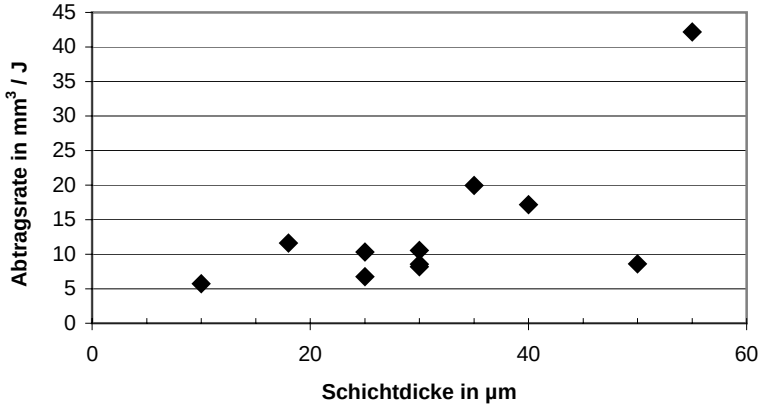



**Bild 5-13: Ein ganz ähnliches Bild wie für den Freddy- Laser ergibt sich bei rückwärtig bearbeiteten Proben mit dem DCR- 3 Laser (14ns Pulsdauer).**

Die Ursache für die mit zunehmender Schichtdicke steigende Abtragsrate gemäß Bild 5-12 und Bild 5-13 ist in einer Materialreaktion an der Grenzfläche zu sehen, die nicht beliebig klein eingestellt werden kann. Bei gegebenem Strahldurchmesser wird ein kleiner Bereich an der absorbierenden Grenzfläche verdampft. Dann müssen nur noch die Randbereiche getrennt zu werden. Dazu wird vergleichweise wenig Energie benötigt. Da sich gleichzeitig ein gewisser Überdruck in der Verdampfungszone aufbaut, kann Material von der Schwelle an bis zu einer bestimmten Schichtdicke abladiert werden.

Die erhöhte Effizienz ist nicht auf das Alkydharzsystem beschränkt. Bild 5-14 zeigt einige Beispiele mit verschiedenen Proben, Pulsdauern und Wellenlängen. Dargestellt ist die Effizienz nach Gl. 5-2. Die Proben werden in Tabelle 5-3 beschrieben.

Obwohl für den Alkydharzlack ein Beispiel mit relativ geringer rückseitiger Ablationseffizienz gewählt wurde, liegt der Mittelwert aus allen Proben hier bei 21. Für die rückseitige Ablation benötigt man im Mittel ein zwanzigstel an Energie.

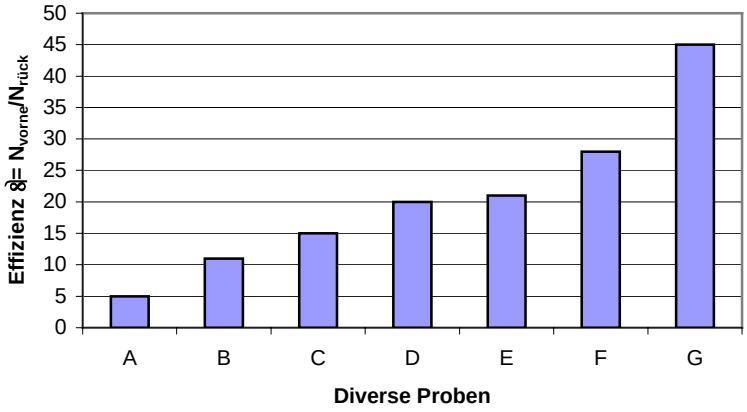



**Bild 5-14: Effizienzen bei verschiedenen Proben, sortiert nach steigender Effizienz bei der rückwärtigen Bestrahlung. Zur Bedeutung der Buchstaben siehe Tabelle 5-3. Im Mittel ist die rückseitige Abtragsrate hier 21-mal höher als die vorderseitige.**

| Buchstabe | Substrat | Schicht | Wellenlänge in nm | Pulsdauer in ns |
|---|---|---|---|---|
| A | Floatglas | 40µm Alkydharz sw | 1064 | 16ns |
| B | $Al_2O_3$ (0,5mm) | Graphitspray | 248 | 0,5ps |
| C | Floatglas | Silberleitlack | 1064 | 16ns |
| D | Polycarbonat | Kunststoff sw | 1064 | 6,5ns |
| E | Quarzglas | 220µm Alkydharz sw | 1064 | 6,5ns |
| F | $CaF_2$ | Graphitspray | 248 | 0,5ps |
| G | Quarzglas | Alkydharz sw | 248 | 35ns |

**Tabelle 5-3: Daten der in Bild 5-14 verwendeten Proben A – G; sw: schwarz.**

Die Beispiele B und F aus Tabelle 5-3 sind in Bild 5-15 abgebildet. Dabei wurde Graphitspray auf Kalziumfluorid ($CaF_2$) und Korund ($Al_2O_3$) aufgetragen. Eingesetzt wurde das fs- System am IESL (vgl. Kapitel 5.1). Die rückwärtige Bestrahlung ist bei $CaF_2$ 28-mal effizienter, bei $Al_2O_3$ wird die 11-fache Abtragsrate festgestellt. Da bei dem $Al_2O_3$ -Substrat bei einer Substratstärke von 1mm keine rückwärtige Ablation mehr möglich war, ist die teilweise Absorption bzw. seitliche Streuung der Strahlung im $Al_2O_3$ Substrat als Ursache für die höhere Effizienz bei $CaF_2$ zu sehen.

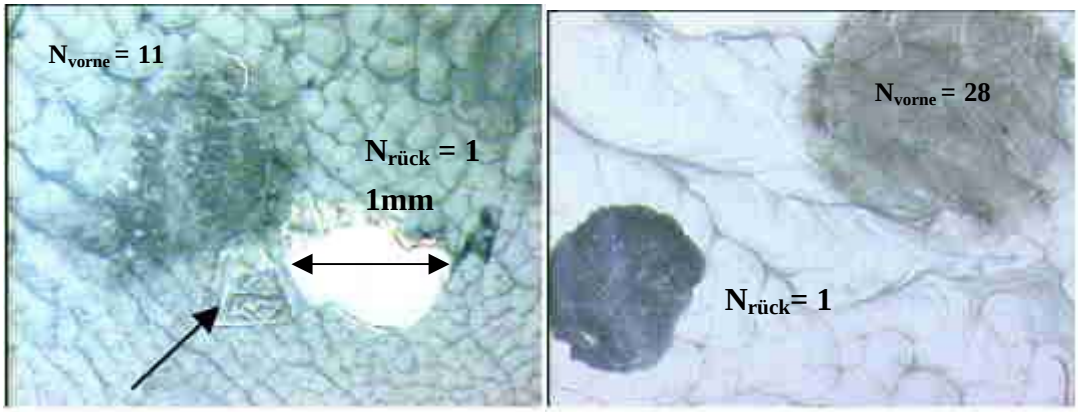



**Bild 5-15: Zu B und F in Tabelle 5-3: Links : dunkler Bereich: erster Lichtdurchbruch nach 11 Pulsen von der Vorderseite bei einer Pulsenergie von 12mJ, 0,5ps Pulsdauer. Die helle Stelle ($D_{max}$ = 1mm) wurde mit einem Einzelpuls „freigelegt", deutlich ist das mit dem Pfeil gekennzeichnete relativ große noch anhaftende Bruchstück erkennbar. Rechts im Bild die gleiche Beschichtung auf $CaF_2$ Substrat. Der dunklere Punkt ist mit Einzelpuls von der Rückseite her abladiert, der darüber liegende größere mit 28 Pulsen von der Vorderseite.**

### 5.6.3 Quasi- rückseitige Ablation

Die rückseitige Ablation kann nur bei transparenten Substraten angewendet werden, während bei der quasi rückseitigen Ablation die oberste(n) Deckschicht(en) mindestens teilweise transparent für die verwendete Wellenlänge sein muss. Einleitend wurde bereits erwähnt, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen der rückwärtigen Ablation und der quasi rückseitigen Ablation in der Richtung des Materialauswurfes besteht. Der geometrische Einschluss als prozessdominierendes Phänomen ist hingegen in beiden Fällen gegeben.

Bei dem Beispiel nach Bild 5-10 handelt es sich um ein Einschichtsystem. Zwei Indizien sprechen dafür, dass es sich bei dem Mechanismus tatsächlich um den Prozess der quasi- rückseitigen Ablation handelt. Zum einen zeigt die Deckschicht eine Transparenz für sichtbares Licht, wenn sie mit Hilfe einer starken Lichtquelle durchstrahlt wird. Zum Zweiten zeigen sich auf der Oberfläche des Substrates bereits Umfärbungen, wenn deutlich über der Schwelle liegende Leistungsdichten angewendet werden. In Bild 5-16 sind verschiedene Graufärbungen des Substrates erkennbar. Der Spot links im Bild (Speedy Laser) wurde nachträglich bestrahlt, der Spot rechts im Bild zeigt Anzeichen der Ringstruktur des DCR- 3 Strahlprofils und unterschiedliche Graufärbungen. Diese entstehen in Folge einer (thermischen) Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Substrat.

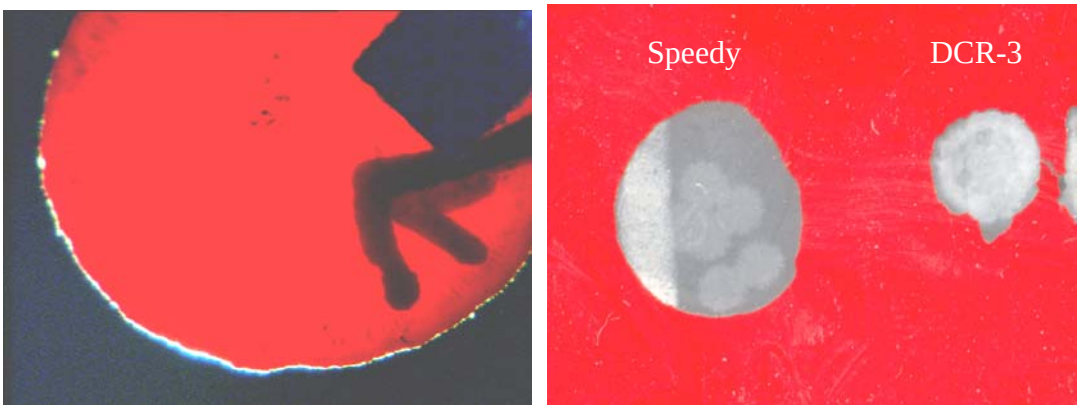



**Bild 5-16: Auf der linken Bildseite ist die Durchleuchtung des abgetragenen Bereiches mit einer Kaltlichtquelle dargestellt. Auf der rechten Bildseite sieht man die Verfärbung des Substrates in Folge von Laserbestrahlung. Linker Spot: Speedy Laser und nachträgliche Bestrahlung des Substrates, rechts: DCR- 3 Laser mit Ringstruktur und ungleichmäßiger Randgeometrie, Einzelpuls. Zu beachten ist auch die ausgerissene „Zacke“ (bei „18Uhr“ des kleineren Spots), ebenso der Stegdurchbruch zum nächsten beginnenden Puls ganz rechts (bei ca. „3Uhr“).**

### 5.6.4 Quasi- rückseitige Ablation bei Mehrschichtsystemen

Bei Zweischichtsystemen übernehmen die unterschiedlichen Schichten verschiedene Funktionen. Häufig sind dieses transparente Verschleißschutzschichten wie Klarlack. Biologische Gewebe sind Multischichtsysteme; Oxidschichten auf Metallen sind ein weiteres Beispiel. Welchen Einfluss die stark absorbierenden Pigmente im Alkydharzlack haben und inwieweit dort die Mechanismen des geometrischen Einflusses wirksam werden, verdeutlicht zusammenfassend Bild 5-17. An vielen Stellen wird das Einschichtsystem Alkydharzlack zu einem Zweischichtsystem Pigment – Alkydharz oder zu einem Mehrschichtsystem. Im Gegensatz zu Bild 2-1, wo die optischen Effekte dargestellt sind, gibt Bild 5-17 eine Darstellung einiger für den photomechanischen Energietransfer relevanter lokaler Effekte.

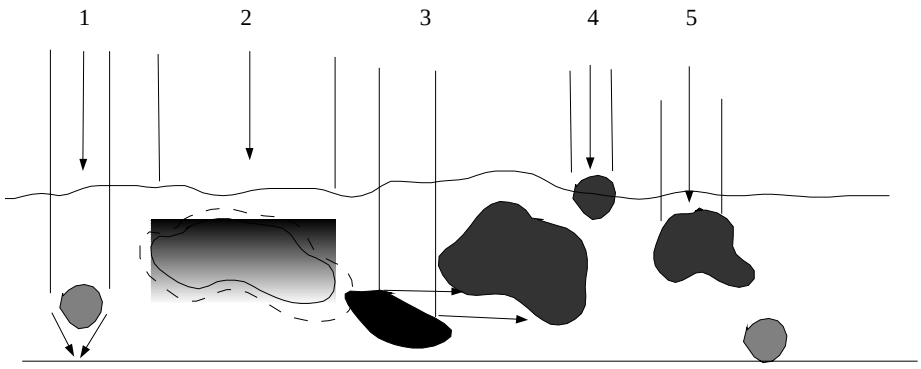



**Bild 5-17: Das Standardsystem Alkydharz wird bei lokaler Betrachtung hinsichtlich photomechanischer Wechselwirkung (durch optische Strahlung) zu einem Zwei- oder Mehrschichtsystem. 1: Erhöhung der Feldstärke unter dem Pigment durch Mie -Streuung, damit thermische Ausdehnung nach oben; 2 thermische Ausdehnung in Folge von Erwärmung; 3. seitliche/untere Bestrahlung durch Reflexion. ; 4: Nur selten wird ein Pigmentteil nicht von der Alkydharzmatrix umschlossen (direkte Ablation); 5: quasi rückseitige Ablation der Alkydharzmatrix.**

Diese wirken wesentlich, wie bei einem Zweischichtsystem, da die Pigmente praktisch überall von einer Alkydharzhaut umgeben sind. Die Alkydharzmatrix absorbiert die Nd:YAG – Strahlung kaum, die Pigmente werden praktisch immer durch die transparente Deckschicht hindurch bestrahlt.
Ein photomechanisch interpretierbares Resultat liefert die Bearbeitung eines Zweischichtsystems mit der Schichtenfolge Glas- schwarzer Lack – transparenter Lack. Die Probe wurde mit dem Quantel Brilliant Ultra bei Pulsdauern von 6ns bearbeitet. Im Unterschied zu dem zuvor beschriebenen System ist der Bereich, in welchem die oberste Deckschicht abgelöst wurde, sehr viel größer als der Strahldurchmesser (0,7mm Strahldurchmesser, 2,2 mm abgelöster Randbereich, s. Bild 5-18).

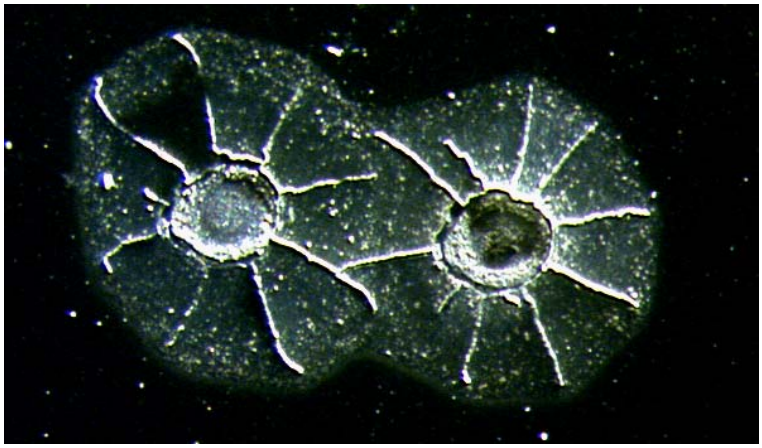


**Bild 5-18: Ergebnis der Bestrahlung des Zweischichtsystems Glas- schwarzer Lack- transparenter Lack (zwei Pulse nebeneinander gesetzt). Der Strahldurchmesser betrug hier 700µm (0,7mm), der äußere Durchmesser der abgelösten Bereiche des transparenten Lackes beträgt 2200µm (2,2 mm).**

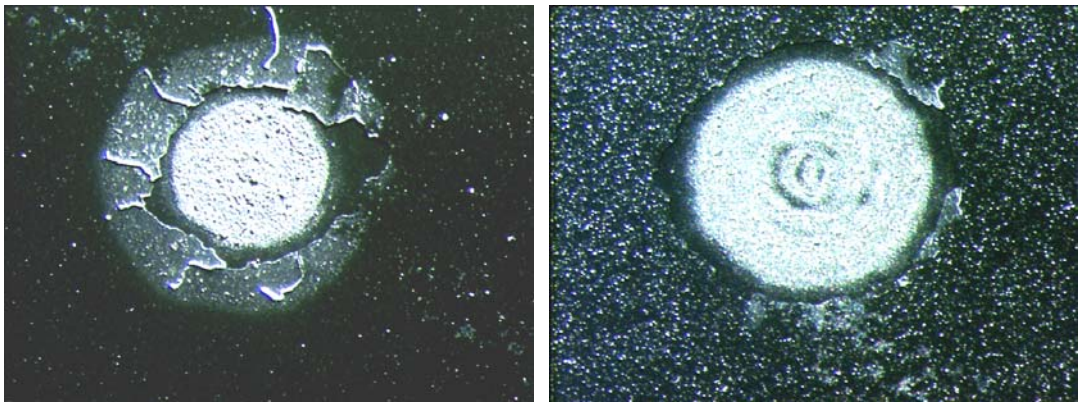


**Bild 5-19: Bei Vergrößern des Laserstrahldurchmessers (Probe weiter aus dem Fokus entfernen), ändert sich das Verhältnis zwischen abgetragenem und getrenntem Bereich. Links: Innendurchmesser 1250µm, Außen~ 2050µm, Rechts: Innendurchmesser 1900µm, Außendurchmesser 2200µm, gleiche Pulsenergien, wie in Bild 5-18 (45mJ , 8ns).**

In der Mitte ist der Alkydharzlack teilweise abladiert, am Rand lediglich der transparente Lack vom schwarzen Lack abgehoben. Bild 5-19 zeigt die Ergebnisse bei Vergrößern des Laserstrahldurchmessers. Die Bearbeitung erfolgte auf derselben Probe und mit den gleichen Laserparametern.

Drei Mechanismen werden als mögliche Ursache des Ablösens der transparenten Deckschicht diskutiert:

1. Eine Dampf- oder Plasmawolke, entstanden an der absorbierenden Grenzfläche schwarz – transparent, breitet sich seitlich unterhalb der transparenten Schicht aus und führt zu einem Ablösen des transparenten Lackes

Gegen diese Annahme spricht, dass die vom Untergrund gelösten Teilbereiche vollständig auf der Probe verbleiben und lediglich vom Untergrund getrennt erscheinen. Dabei müsste sich außerdem das Plasma- Dampfgemisch sehr weit und sehr flach unterhalb der Schicht ausgebreitet haben.

2. Die geringeren Strahlungsanteile des Lasers um den abladierten Bereich herum genügen für ein Ablösen der Deckschicht, nicht aber für eine vollständige Ablation.

Wird für den fokussierten Strahl ein gaußähnliches Profil angenommen (vgl. Bild 4-3, Bild 5-20) und die abladierte Begrenzung als Strahltaille w gesetzt , so ist die Intensität bei $r_{abl} \sim 3w$ (Schwelle für das Ablösen der Deckschicht bei ca. dreifachem Ablationsradius) nach Gl. 4-4 auf $I(r = 3w) = I_0 \cdot e^{-18} \sim 0$ abgefallen. Sie liegt dann sicher unterhalb der Modifikationsschwelle.

Anhand Bild 5-20 kann man in allgemeiner Form die Verhältnisse bei Vergrößern des Strahldurchmessers abschätzen. Dargestellt sind zwei Gaußprofile mit Durchmessern der Strahltaille von w = 5mm bzw. w = 15mm. Durch Normieren von Gl. 4-4 auf w (Faktor $1/(w \cdot (2\pi)^{1/2})$ berücksichtigt man, dass die Pulsleistung beim Defokussieren konstant ist (nicht aber die Leistungsdichte). Aus Bild 5-19 wird deutlich, dass die Ablationsschwelle des Alkydharzes unterhalb der maximalen Leistungsdichte des defokussierten Strahls liegen muss, da auch mit diesem noch der Alkydharz abladiert wird. Der Bereich 1 in Bild 5-20 scheidet damit aus den Betrachtungen aus. Würde die Ablationsschwelle des Lackes in Bereich 2 liegen, wäre der Durchmesser des abladierten Bereiches beim fokussierten Strahl gleichgroß oder größer, dieses wird aber nicht beobachtet (Bei einem idealen Top-Hat Profil existiert dieser Bereich gar nicht). Bliebe also nur Bereich 3, in welchem die Intensität des defokussierten Strahls über der für den fokussierten Strahl liegt. Dann aber müsste – direkte Bestrahlung als Ursache angenommen- auch der Radius des angehobenen transparenten Lackes ansteigen.

Auch dieses wird nicht beobachtet und direkte optische Bestrahlung als Ursache damit ausgeschlossen.

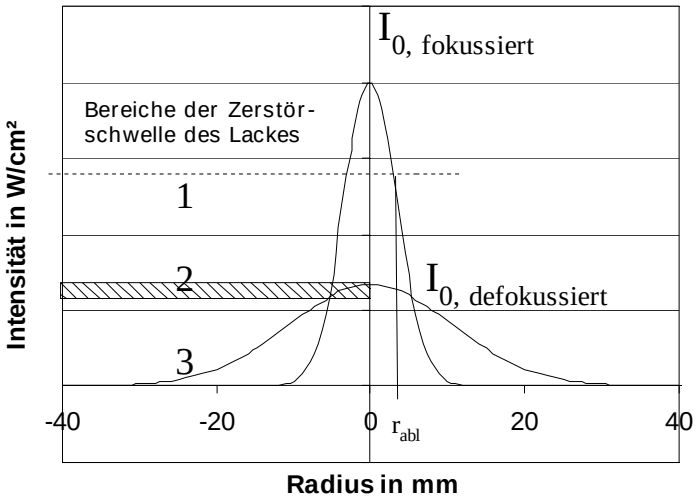



**Bild 5-20: Vergleich von zwei Gaußprofilen mit gleicher Energie, aber unterschiedlichen Strahldurchmessern w (87% Leistungseinschluss). Bereich 1 und 2: Die Intensität des fokussierten Strahls ist größer; kein Abtrag durch den defokussierten Strahl, wenn die Zerstörschwelle des Lackes in Bereich 1 liegt (Beispiel bei $r_{abl}$). Liegt die Zerstörschwelle des Lackes in Bereich 2, trägt der fokussierte Strahl einen größeren Radius $r_{abl}$ ab. In Bereich 3 ist die Intensität des defokussierten Strahls größer, daraus folgt, dass der Radius des abgetragenen Bereiches steigt. Dann muss aber auch der Bereich des angehobenen Klarlackes steigen. Da keine Möglichkeit zu den Ergebnissen nach Bild 5-19 passt, wird direkte Bestrahlung als Ursache zum Ablösen der Deckschicht ausgeschlossen.**

3. Der transparente Decklack haftet nur gering auf dem schwarzen Lack und wird von der Mitte her durch den Prozess der quasi rückseitigen Ablation vollständig abladiert. An den Rändern, wo die Ablationsschwelle unterschritten wird, wirken außerhalb eines gewissen Übergangsbereiches rein mechanische Kräfte. Diese weisen sowohl radial nach außen, als auch senkrecht zur Substratoberfläche. Diese Kräfte/ Spannungen wachsen mit steigender Intensität.

Dies ist der vermutete Mechanismus. Das wesentliche Ergebnis ist die Existenz von Prozessfenstern, in welchen es über den Bereich der optischen Wirkung hinaus mechanisch bedingte Materialveränderungen gibt. Mehr als diese qualitativen Aussagen lässt sich derzeit aus den Ergebnissen nicht ableiten. Es eröffnet sich jedoch ein Ansatz zur Charakterisierung von Deckschichten durch Auswertung der Randgeometrie nach Bestrahlung mit energiereichen, kurzen Laserpulsen.

So kann davon ausgegangen werden, das zumindest der Randbereich bei der Ablation Informationen über die Beschaffenheit der Deckschicht enthält. Sehr sprödes Material würde eher brechen und nicht vollständig erhalten bleiben. Sehr elastisches

Material würde eventuell keine Rissbildung zeigen, sondern insgesamt gedehnt werden.
Das Bearbeitungsergebnis nach Bild 5-18 ist auch eine Folge des sich im Ablationsspot bildenden Kraters. Während der defokussierte Strahl einen mehr oder minder ebenen Bereich abladiert, abladiert der fokussierte Strahl in der Mitte mehr Material. Es kommt zu einer Materialanhäufung an den Rändern. Hierdurch treten höhere seitlich nach außen gerichtete Spannungen auf.

## 5.7 Schichtcharakterisierung und Verfahrensvorteile

Die zu Beginn dieser Arbeit als These postulierte Korrelation zwischen Haftfestigkeit und Laserpulsenergie bei der vollständigen Ablation mit Einzelpulsen konnte durch die Methode des vergleichenden Experimentes – mechanische Vergleichstests hier, Ablationsexperimente mit Laserstrahlung dort- nicht aufgezeigt werden (etwa der Art: doppelte kritische Kraft => doppelte Strukturfestigkeit => doppelte Laserpulsenergie oder Pulsleistung).
Es ergeben sich jedoch aus den Beobachtungen einige Ansätze zur Charakterisierung der Schichteigenschaften durch Auswerten des Erscheinungsbildes der Ablationsresultate:

- Vergleich der Randgeometrien (gleichmäßig, gezackt, Rissbildung)
- Vergleich der am Rand mit abgelösten Bereiche bzw. Vergleich zwischen wirksamer Laserspotgröße und abgetragenem Bereich
- Vergleich der Risslängen am Rand

Nach den Ergebnissen der rückwärtigen Ablation bzw. quasi- rückwärtigen Ablation treten diese qualitativen Zusammenhänge stärker bei Realisierung eines geometrischen Einschlusses in Erscheinung. Vorteile gegenüber mechanischen Ritztests und vergleichbaren Methoden sind:

- Kein Werkzeugverschleiß
- Hohe Langzeitstabilität des Lasers
- Kurze Einrichtzeit und schnelle Bearbeitung
- Durch kurzzeitige Wechselwirkungsdauer unempfindlich gegenüber Vibrationen, Test auch bei bewegten Objekten möglich
- Ergebnisse sind direkt für die Lasermaterialbearbeitung aussagekräftig
- In Verbindung mit weiterer Messtechnik variabel anwendbar

## 5.8 Zusammenfassung der Ablationsexperimente

Ausgehend von der Beschreibung der verwendeten Lasersysteme wurden die experimentellen Anordnungen für die Versuche zur Laserablation, sowie die Aufteilung der mit der Lackschleuder hergestellten, standardisierten Proben skizziert.

In den Versuchen wurden zunächst Schwellintensitäten dargestellt, wie sie für eine Modifikation oder einen Abtrag mit verschiedenen Pulsdauern und Wellenlängen ermittelt wurden. Hinsichtlich der Pulslänge ergab sich, dass bei längeren Pulsen höhere Energiedichten und niedrigere Leistungsdichten für eine Modifikation oder einen Abtrag benötigt werden. Während sich die Energiedichten um etwa eine Größenordnung unterscheiden (2,9J/cm² bei $\tau$ = 230µs, 0,11J/cm² bei $\tau$ = 6,5ns), umfasst der Unterschied hinsichtlich der Leistungsdichten vier Größenordnungen (1,75MW/cm² bei $\tau$ = 230µs, 20 – 50 MW/cm² bei $\tau$ = 6,5ns). Hinsichtlich der Schwellenergiedichten an der Oberfläche wurde hieraus geschlossen, dass thermische Mechanismen dominieren. Bei längeren Pulsen dissipiert bereits ein Teil der Energie, weshalb höhere Energiedichten erforderlich sind.

Hinsichtlich der Wellenlänge wurde kein signifikanter Unterschied zwischen 248nm und 1064nm ausgemacht, obwohl die Absorption der Alkydharzmatrix bei 248nm größer ist. Vermutet wird, das UV- Strahlung bevorzugt an der Matrix, NIR- Strahlung bevorzugt an den Pigmenten absorbiert wird.

Nach den Schwellintensitäten wurden aus den Experimenten abgeleitete Abtragsraten dargestellt. Es wurde der Begriff der Abtragsrate in der Einheit mm³/J dem Begriff der Energierate in J/mm³ gegenübergestellt. Für jede einzelne Wellenlänge wurde qualitativ eine dem Verdampfungsmodell entsprechende logarithmische Kurve gefunden. Es gibt es aber keine gemeinsame Tangente zur Bestimmung der kritischen im Volumen zu deponierenden Energie. Legt man für beide Abtragskurven (NIR und UV) eine Tangente an, erhält man Energieraten von 1,7J/mm³ für den Nd:YAG- Laser und 15 J/mm³ für den Excimer Laser. Die Schlussfolgerung hieraus ist, dass unterschiedliche Mechanismen bei UV – und IR- Bearbeitung auftreten. Der Prozess mit dem Nd:YAG – Laser ist dabei effizienter, als ein Verdampfen des Materials.

Eine direkte Korrelation zwischen der Strukturfestigkeit und Laserparametern für eine Ablation konnte nicht aufgezeigt werden. Der Alkydharzlack wird bei der Laserbearbeitung nur in Ausnahmefällen an der Grenzfläche zum Substrat getrennt.

Die Abtragsraten sind unabhängig von der Schichtdicke, solange nicht Laserstrahlung in nennenswertem Umfang durch die Schicht transmittieren kann. In diesem Fall wird der Mechanismus der rückseitigen oder quasi- rückseitigen Ablation als dominierender Mechanismus postuliert. Dann ist aber eine rein mechanische Belastung der Grenzflächen durch sich ausbreitende Druckwellen ausgeschlossen.

Es wurde gezeigt, dass geometrischer Einschluss als in der Literatur kaum beachteter Prozess dominierend bei einer Vielzahl von Ablationsproblemen ist. Im Schnitt ist die Effizienz bei der rückwärtigen Ablation um mindestens eine Größenordnung höher als bei der normalen, vorderseitigen Ablation. Dabei steigt die Effizienz nach den Untersuchungen mit steigender Schichtdicke. Als Erklärung wird das bereits bei den Wechselwirkungsmodellen vorgestellte thermodynamische Modell herangezogen, in welchem der Prozess des isochoren Heizens (entspricht rückseitiger Ablation unter geometrischem Einschluss) einer adiabaten Expansion gegenübergestellt wird.
Die Existenz von Bereichen, in welchen weitreichende mechanische Wirkungen sichtbar werden, wurde anhand eines modellhaften Beispiels mit transparenter Deckschicht auf schwarzem Lack gezeigt.
Abschließend wurden einige Hinweise gegeben, inwiefern die Ablationsergebnisse, d.h. das Erscheinungsbild der durch die Ablation entstandenen Geometrien, qualitative Aussagen über den Zustand von Beschichtungen im Vergleich mit Referenzproben erlauben.

# 6 Detektion nicht haftender Areale

Bei einer hinsichtlich Material und Herstellungsverfahren gegebenen Beschichtung reduzieren sich praktische Fragestellungen häufig auf die einfache Feststellung, ob die Beschichtung haftet oder nicht. Kleinere Bereiche einer Beschichtung, an denen keine Haftung zum Untergrund besteht, werden im Folgenden auch als Defektregionen bezeichnet (vgl. Anhang A1).
Die örtliche Instabilität wird nicht, wie bei der Ablation, durch den Laserstrahl induziert, sondern kann durch Messen reversibler Materialreaktionen detektiert werden. Dennoch ergibt sich eine Analogie zum Grundgedanken. Haftet die Schicht nicht am Untergrund, werden gemäß Bild 1-1 nur geringe Kräfte zum Abriss der Schicht aufzuwenden sein. Zwar erhöht sich so im Allgemeinen nicht die Abtragsrate mit einem Laserstrahl, die Beschichtung wird aber zu stärkeren Schwingungen angeregt, wie in diesem Kapitel gezeigt wird. In Bild 1-1 ist also gedanklich das Entfernen der Beschichtung durch eine Anregung zu Schwingungen zu ersetzen. Dabei müssen die Orte von Laserbestrahlung und Messen der Auslenkung nicht übereinstimmen.
In den nachfolgenden Abschnitten sind einige grundlegende Experimente erläutert. Damit werden zum Einen die Entwicklungsschritte dokumentiert, die zu der schließlich verwendeten Anordung führten. Darüber hinaus verfolgt diese Darstellung das Ziel, eine Vorstellung von den speziellen Merkmalen, der Anwendbarkeit, der Auflösung sowie den Grenzen des Verfahrens zu vermitteln. Indem in der letzen Entwicklungsstufe das Material gar nicht mehr direkt bestrahlt wird, sondern ein optischer Durchbruch in Luft zur Materialanregung genutzt wird, handelt es sich nicht mehr um eine Laser- Materialbearbeitung. Die Ergebnisse haben sich aber direkt aus den vorherigen Untersuchungen ergeben und erscheinen darüber hinaus für eine technische Verwertung von Interesse zu sein.

## 6.1 Aufbau zur Materialanregung bei direkter Bestrahlung

Während sich die Ablation als irreversibler Vorgang anhand von Bearbeitungsergebnissen charakterisieren lässt, müssen (reversible) Schwingungen gemessen werden. Zu diesem Zweck wurde ein berührungslos arbeitendes Laser Doppler Vibrometer eingesetzt.
Die Steuerelektronik des Vibrometers liefert ein zur Geschwindigkeit der untersuchten Oberfläche proportionales analoges Signal. Dieses Signal wird mit Hilfe von Oszilloskopen dargestellt. Eine Skizze zum optischen Aufbau des verwendeten Vibrometers, sowie eine Funktionsbeschreibung sind im Anhang dargestellt.
Den ersten Grundaufbau zur Materialanregung zeigt Bild 6-1, eine schließlich bevorzugt angewendete Variante skizziert Bild 6-3. Bei beiden Grundvarianten wurde

der Aufbau teilweise durch weitere Sensoren ergänzt, deren Signale auf verschiedene Kanäle des Oszilloskopen gelegt wurden (Fotodiode oder Ultraschallmikrophon).

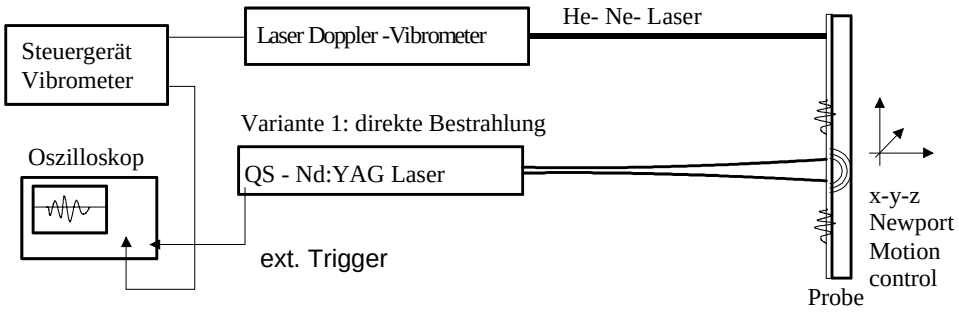



**Bild 6-1: Grundaufbau zur Materialanregung mit dem Ziel, Defektregionen zu detektieren. Der reflektierte He-Ne- Laserstrahl des Vibrometers wird mit der Schwingungsfrequenz der Oberfläche der Probe moduliert. Im Vibrometer wird die als optische Doppler- Frequenz bekannte Schwebung registriert, die durch Interferenz zwischen reflektiertem Strahl und Referenzstrahl im Vibrometer entsteht (vgl. Funktionsbeschreibung im Anhang). Laser Doppler Vibrometer messen daher in erster Linie die Geschwindigkeit der Oberfläche. Hieraus kann durch Integrieren der Weg, durch Differenzieren die Beschleunigung berechnet werden.**

Als kommerziell erhältliche Vibrometer haben sich die nach dem Prinzip des Mach - Zehnder Interferometers aufgebauten Laser Doppler Vibrometer bewährt. Sie nutzen den optischen Doppler Effekt aus. Gemessen wird die Geschwindigkeit der untersuchten Oberfläche. Die maximale Bandbreite des verwendeten Gerätes „Polytec OV 301“ beträgt 1,5MHz.

Sollen mit einzelnen Pulsen des Bearbeitungslasers saubere Signalzüge erzeugt werden, beschränkt man sich zweckmäßig auf Frequenzen bis 100kHz. Die Frequenzbereiche werden durch Wahl verschiedener Tiefpassfilter eingestellt (engl.: cut off frequency). Bei den Experimenten zeigte sich, dass häufig auf zwei Arten die gleiche Kurve am Oszilloskop entsteht. Man kann die Probe mit einem einzelnen Puls bestrahlen und am Vibrometer ein Tiefpassfilter bis 100kHz einstellen, oder mit einer Bandbreite von 1,5MHz arbeiten und die Signalzüge am Oszillokop aus Bestrahlung der Probe mit einigen hundert Pulsen mitteln.

Bei Bedarf kann aus den Geschwindigkeitskurven durch Integration eine Wegkurve berechnet werden. Die Firma Polytec bietet heute als Distributor kommerziell Geräte an, mit denen Wegauflösungen bis 0,15nm realisiert werden [Behrend04]. Bei dem verwendeten Gerät können Größen bis zu einigen zehn nm mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Ein Problem bei Messungen mit dem Vibrometer können stark reflektierende oder stark absorbierende Oberflächen darstellen. Nur wenn der vom Vibrometer ausgesendete und von der Oberfläche reflektierte He-Ne-Strahl genügend Kontrast zum geräteinternen Referenzstrahl aufweist, können die Signale ausgewertet werden. Bei einer spiegelnden Oberfläche muss der Strahl genau in die Eintrittsöffnung des Ob-

jektivs am Vibrometer justiert werden. Für einige Versuche wurde daher mit einer retroreflektierenden Folie gearbeitet. Hierbei wird der Strahl in sich selbst zurückgeworfen und die Ausrichtung des Vibrometers muss nicht senkrecht zur Oberfläche erfolgen. Keine Probleme bereiten streuende, helle Oberflächen. Bei weißem Papier oder Latex beispielsweise kann der Winkel der zu untersuchenden Oberfläche zum Arbeitsstrahl des Vibrometer fast beliebig eingestellt werden.
Sowohl der Ziellaser des Vibrometers, als auch der Anregungsstrahl des gütegeschalteten Nd:YAG – Lasers werden in dem Aufbau nach Bild 6-1 fest einjustiert und nur die Probe bewegt. Der Abstand zwischen den beiden Laserstrahlen auf der Probe kann dabei je nach Dämpfungseigenschaften der Probe bis zu einigen zehn cm betragen. Typische Abstände bei den Experimenten lagen bei 1cm bis 10cm.

## 6.2 Test mit U-Bahn Abdeckblech

Durch einen Modellversuch wird gezeigt, inwieweit deutliche Unterschiede in der Haftfestigkeit überhaupt registriert werden können Aus früheren Versuchen zur Graffitibeseitigung stand ein Abdeckblech eines U-Bahn Zuges der Berliner Verkehrsgesellschaft (BVG) zur Verfügung. Hierbei handelt es sich um ein mehrfach lackiertes Aluminiumblech (4mm stark, Abmaße ca. 60 cm x 60cm) mit einer Lackdicke von ca. 500µm (siehe Bild 1-2). Nach einer Kollision war dieses Blech teilweise beschädigt worden. An einigen Stellen haftete die Farbe dabei nicht mehr am Untergrund. Es wurde versucht, hier Unterschiede im Schwingungsverhalten zu detektieren.
Die Reflexion des He- Ne- Strahls von der lackierten Oberfläche reicht aus, um ohne die retroreflektierende Folie zu arbeiten. Das Vibrometer muss dabei genau ausgerichtet werden, damit der reflektierte Strahl auch in das Objektiv zurückreflektiert wird. Die für die fest- bzw. lose haftende Stelle registrierten Amplituden zeigt Bild 6-2. Die fest haftende Stelle reagiert mit einem Peak, während die lose Stelle auch zurückschwingt und dann – stark gedämpft- noch bis etwa 5ms nach dem Impuls weiterschwingt. Man kann etwa 13 Schwingungszyklen bis t = 4ms ablesen, dies entspricht einer Schwingfrequenz von ~ 3,2 kHz. Die nicht haftende Stelle schwingt dabei mit einer größeren maximalen Amplitude von bis zu 3mm/s gegenüber 2mm/s für die fest haftende Stelle. Die Geschwindigkeiten der Auslenkung sind auf den ersten Blick überraschend klein, die Beschleunigung a jedoch groß (z.B. a = $1mms^{-1}/10\mu s = 10^3\ m/s^2$ ~ 100- fache Erdbeschleunigung).

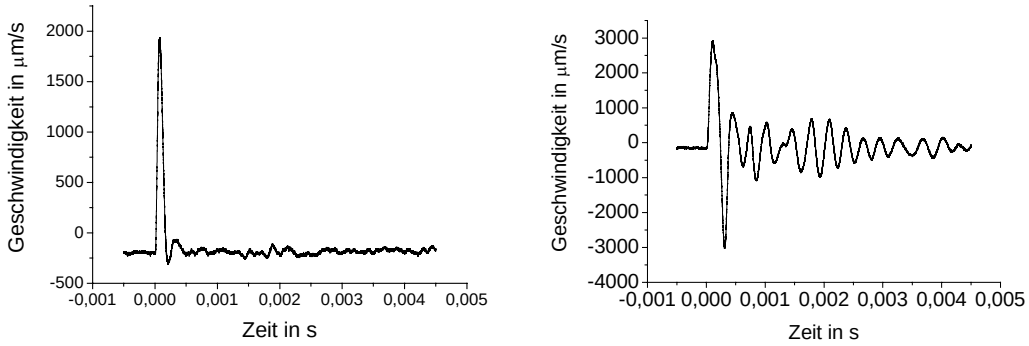



**Bild 6-2: Mit dem Vibrometer detektierte Signale bei direkter Bestrahlung eines U-Bahn Abdeckbleches mit teilweise abgelöster Farbe. Links: fest haftende Stelle, rechts frei hängende „Farbzunge". Man kann 13 Maxima bis t = 4ms ablesen, dies entspricht in etwa einer Schwingfrequenz von 3,2kHz.**

Die applizierte Leistungsdichte (< 50MW/cm²) war so groß, das die Lackierung mit einer Umfärbung reagierte. Aus dem typischen Orange der BVG wurde ein pastellenes Grün. Dies ist auf eine thermische Zersetzung der obersten Farbschicht zurückzuführen, die sich bei der beschriebenen Leistungsdichte bereits so stark erwärmt, dass eine als Farbumschlag sichtbare Modifikation auftritt. Man kann zwar die Leistungsdichte erniedrigen, verliert dann aber deutlich an Signalstärke. Eine Verlängerung der Pulsdauern ist hier nur solange eine Alternative, wie noch Einschlussbedingungen wirksam sind, da ansonsten kaum Vibrationen erzeugt werden. Es musste daher nach einem Weg gesucht werden, die Signalamplitude zu erhöhen, ohne die Probe zu schädigen.

## 6.3 Indirekte Anregung durch dielektrischen Durchbruch

Bei der direkten Bestrahlung der Proben wurde teilweise mit fokussierter Laserstrahlung gearbeitet, um den Einfluss der Leistungsdichte auf die entstehenden Signalzüge beurteilen zu können. Es kam vereinzelt zu Luftdurchschlägen durch die hohen lokalen Feldstärken (vgl. Gl. 4-5). Dabei zeigte sich, dass am Oszilloskop besonders deutliche Signalzüge registriert wurden, welche eine überraschend hohe Toleranz hinsichtlich des Ortes des Luftdurchschlags zeigten. Zwar veränderte sich die Verzögerung zwischen Laserpuls und Signal durch die längere Laufzeit des Luftschalls, die Signale blieben aber auch bei Distanzen von mehr als 10cm zwischen Ursprung des Plasmas (Fokus) und He-Ne- Strahl besonders deutlich. Der Grundaufbau für die folgenden Experimente ist in Bild 6-3 dargestellt. Teilweise wurde der Strahl des Nd:YAG – Laser auch senkrecht zu dem des He-Ne- Lasers geführt (siehe auch Bild 6-8) .

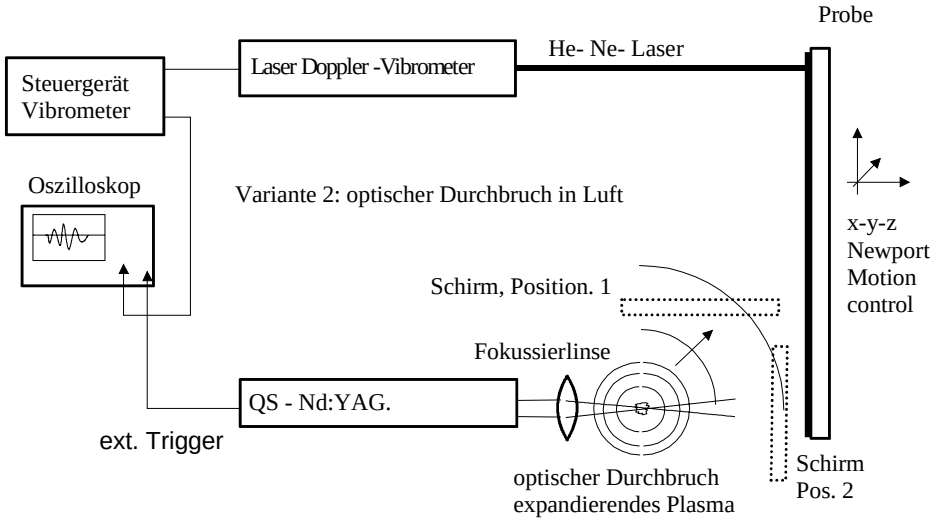



**Bild 6-3: Aufbau zur indirekten Anregung der Probe durch ein expandierendes Plasma in Luft. Das Plasma wird durch einen optischen Durchbruch in Luft generiert. Der punktiert gezeichnete Schirm in Position 1 oder 2 wurde nur teilweise verwendet (s. Text). Das Prinzip bleibt unverändert, wenn die Strahlengänge nicht parallel sondern senkrecht zueinander angeordnet sind. Ein Wechsel zwischen direkter und indirekter Erregung ist jedoch bei parallelen Strahlengängen besonders einfach. Ohne Schirm und bei entsprechender Größe der Probe tritt sowohl direkte, als auch indirekte Erregung auf, da nur ein Teil der Laserstrahlung im Plasma absorbiert wird.**

Einen optischen Durchbruch in Luft (engl. optical break through) erzeugt man mit elektrischen Feldstärken in der Größenordnung um 30kV/mm. Laserstrahlen mit Leistungsdichten von ~$10^8$-$10^{10}$ W/cm² sind mit solch hohen Feldstärken verbunden (vgl. Gl. 4 -6).

Zu Eigenschaften von Plasmen sei auf die Fachliteratur verwiesen (z.B. [Frey95]). Hier sei lediglich erwähnt, dass der Druck eines sich ausbreitenden Plasmas proportional zu 1/r abnimmt, wenn r der Radius vom Ursprung des Plasmas ist (z.B. [Helfmann92]). Die maximale Energie, welche in einem Plasmavolumen gespeichert werden kann, hängt wesentlich von den Einschlussbedingungen ab (vgl. Kap. 4). In der Nähe seines Ursprungs breiten sich ein Plasma u.U. mit Überschallgeschwindigkeit aus, in einiger Entfernung vom Ursprung wird die Schallgeschwindigkeit als Ausbreitungsgeschwindigkeit registriert.

Bei Ausnutzung des dielektrischen Durchbruchs in Luft ergibt sich ein wichtiger verfahrenstechnischer Vorteil. Auch für die Strahlung des Anregungslasers transparente Materialien können angeregt werden, da die optischen Eigenschaften der Beschichtung praktisch vollständig ausgeblendet werden. Da nur ein Teil der Laserstrahlung im Plasma absorbiert wird, gelangt bei entsprechender Größe der Probe auch direkte Laserstrahlung auf die Probe, wenn kein Schirm verwendet wird. Stehen He-Ne- und Anregungsstrahl senkrecht zueinander, wird dieses vermieden.

Einen beispielhaften Vergleich zwischen direkter Bestrahlung und Erzeugung eines optischen Durchbruchs zeigt Bild 6-4. Bestrahlt wurde ein zuvor erzeugter Defekt

(blasenförmiger Aufwurf) auf einer schwarz beschichteten Glasprobe. Der Defekt wurde durch Bestrahlen oberhalb der Modifikationsschwelle und unterhalb der Ablationsschwelle erzeugt (ca. 21mJ bei D = 4mm). Angeregt wurde anschließend einmal durch direkte Bestrahlung nach dem Aufbau in Bild 6-1 (unterhalb der Zerstörschwelle, Q ~ 11mJ) und einmal unter Ausnutzen des optischen Durchbruchs nach Bild 6-3. Bei der groben Darstellung von 2V/Div sind bei der direkten Bestrahlung keine deutlichen Signale erkennbar, während im Falle der Anregung durch die Folgen des optischen Durchbruchs Amplituden von etwa 3V registriert werden. Dieser Unterschied hängt von der anwendbaren Pulsenergie d.h. der Zerstörschwelle der Beschichtung ab. Während wie erwähnt die in einem Plasma speicherbare Energie wesentlich von der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Plasmas und der Pulsdauer, außerdem von der Plasmafrequenz abhängt, limitiert bei direkter Bestrahlung die Zerstörschwelle einer Beschichtung die maximal anwendbare Leistungsdichte um einige Größenordnungen.

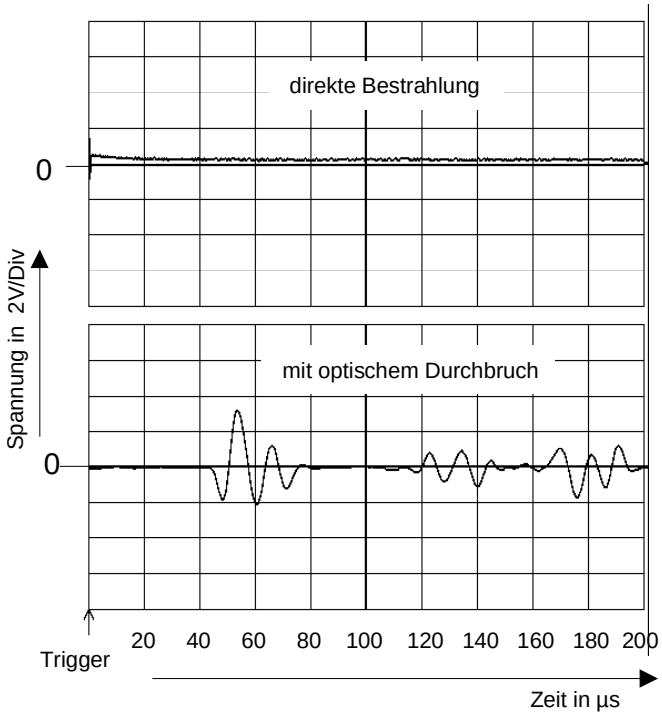



**Bild 6-4: Vergleich der Signale bei direkter Bestrahlung (oben) unterhalb der Modifikationsschwelle und Anregung der Probe durch das expandierende Plasma/Druckwelle (unten). Bestrahlt wurde eine ca. 3mm durchmessende Blase in schwarzem Lack. Bei der gewählten Einstellung am Oszilloskop von 2V/Div zeigte sich, dass die Signale bei Ausnutzen des optischen Durchbruchs in Luft weit höhere Amplituden aufweisen. Außerdem gelangt bei entsprechender Anordnung keine direkte Laserstrahlung auf die Probe, so dass die Probleme hinsichtlich der Zerstörfestigkeit nicht weiter auftreten.**

### 6.3.1 Mirage Effekt in den Experimenten

Ein sich in den Signalen besonders deutlich zeigender erster Peak wurde zunächst auf die Wechselwirkung zwischen dem expandierenden Plasma und der Oberfläche der Proben zurückgeführt. Bild 6-5 zeigt einen solchen Peak, der durch geeignete Wahl der Abstände zwischen Plasma, He-Ne- Strahl des Vibrometers und Auftreffpunkt des He-Ne- Strahls auf der Probe isoliert wurde (sieh auch Bild 6-8).
(Die Zeitangabe erfolgt hier und bei einigen weiteren Grafiken in der am Oszilloskop üblichen Angabe Zeit/Division, wenn kein Nullpunkt definiert wird).
Selbst wenn die durch das Plasma noch transmittierende Laserstrahlung durch einen kleinen Schirm so abgeblockt wurde, dass sicher keine Laserstrahlung mehr auf die Probe gelangen konnte, blieb dieser Peak nahezu stabil (Bild 6-6 links). In Bild 6-6 rechts ist zu sehen, dass dieser Peak zeitlich nicht zuerst registriert wird, wenn der Schirm nicht verwendet wird. Die durch das Plasma transmittierende Laserstrahlung (gemessen z.B. 45mJ von 270mJ) erreicht eher die Probe, als das expandierende Plasma. In Bild 6-3 ist hierbei der Schirm in Position 2 zu denken.

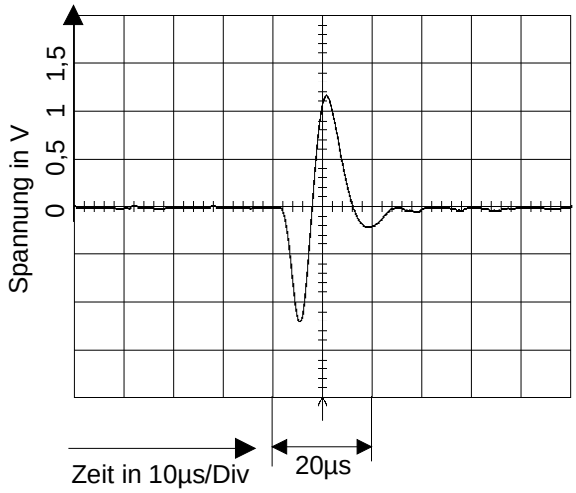



**Bild 6-5: Regelmäßig wiederkehrender Peak bei den Experimenten, der durch Laufzeitmessungen schließlich auf den Mirage Effekt zurückgeführt wurde. Dabei „kreuzt“ das sich expandierende Plasma den He-Ne- Strahlengang und beeinflusst dessen Laufzeit durch Veränderung des Brechungsindexes der Luft (des Plasmas). Der Vorgang dauert hier etwa 16 µs, in dieser Zeit breitet sich Luftschall um 5,28mm aus (bei $c_{ac}$ = 330m/s).**

Es war allerdings verwunderlich, dass der durch das Plasma verursachte Peak praktisch unverändert blieb, wenn der Schirm nach Position 2 (Bild 6-3) zwischen Plasma und Probe geschoben wurde (Bild 6-6).

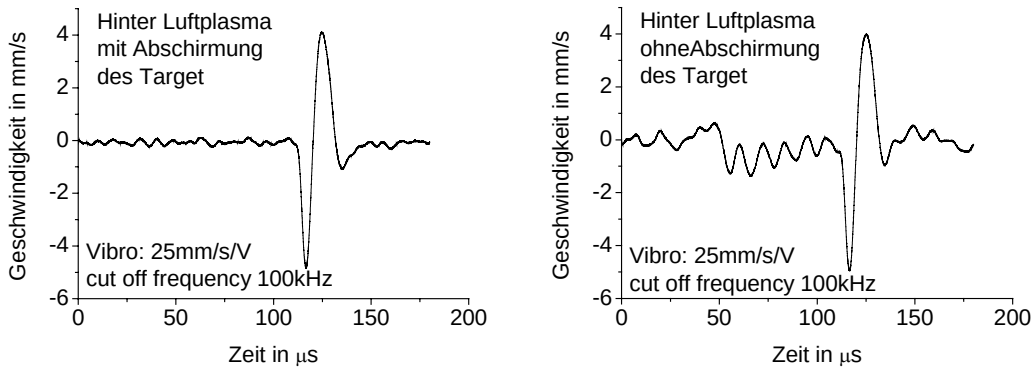



**Bild 6-6: Wechselwirkung des expandierenden Plasmas mit dem He- Ne- Strahl des Vibrometers (Mirage Effekt). Links ist das Signal bei Abschirmung der Probe durch einen Schirm zu sehen, rechts das Signal ohne diese Abschirmung. Die kleineren Ausschläge rechts im Bild rühren von thermoelastischen Wellen her, die durch Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und dem Anteil des Laserpulses, der nicht in die Plasmabildung eingeht, verursacht wird.**

Zunächst wurde vermutet, der Schall würde sich um den Schirm herum ausbreiten und so auf die Probe gelangen. Dann wäre jedoch eine mehr oder minder starke Dämpfung zu erwarten. Diese trat jedoch erst auf, wenn der Schirm in der in Bild 6-3 dargestellten Position 1, also zwischen Plasma und He- Ne- Strahl des Vibrometers platziert wurde.

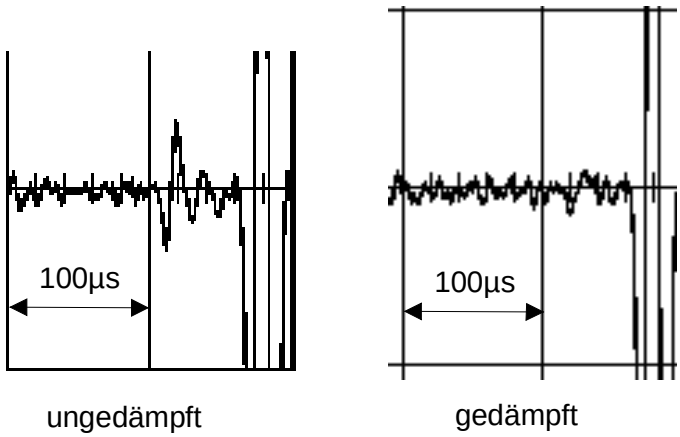



**Bild 6-7: Ausschnitt aus dem Signalzug bei Erregung einer Defektregion in 60µm Kunststoffbeschichtung für ungedämpfte und gedämpfte Wechselwirkung zwischen Plasma und He-Ne-Strahl des Vibrometers. Als Schirm wurde eine 1mm starke Glasscheibe eingesetzt. Anordnung siehe Bild 6-3, Position 1. Die sich rechts andeutende Schwingungen der Oberfläche mit hohen Amplituden werden durch den Schirm nicht verändert.**

Dass es sich bei dem registrierten Peak tatsächlich um eine Wechselwirkung zwischen dem expandierendem Plasma und dem Detektionsstrahl des Vibrometers handelt (Mirage Effekt), wurde dann in weiteren Experimenten durch genauere Laufzeitvergleiche mit Ultraschallmikrophonen festgestellt (Bild 6-8, Bild 6-10). Demnach korreliert die Verzögerungszeit zwischen Laserstrahl und Detektion erster Signale am Vibrometer nicht mit dem Abstand zwischen Plasma und Zielpunkt des He-

Ne- Lasers auf der Probenoberfläche, sondern mit dem kürzesten Abstand zum durch die Luft propagierenden He-Ne- Strahl (Distanz a in Bild 6-8).

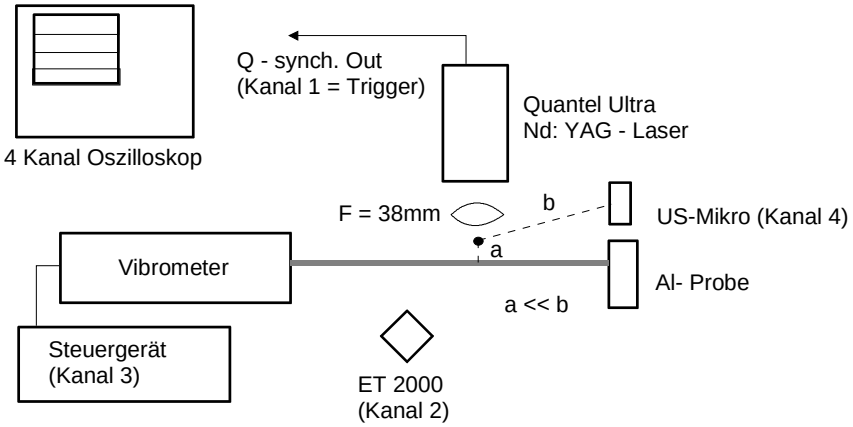



**Bild 6-8: Aufbau, um durch Laufzeitmessungen den Mirage Effekt zu identifizieren. Die Strecke a (Fokus – He-Ne- Laser) ist sehr viel kleiner als die Strecke b, welche die durch das Plasma erzeugte Druckwelle zum Ultraschallmikrophon zurückzulegen hat. Variiert wurde b (mit der Al- Probe wurde auch das Mikrophon verschoben). ET 2000 bezeichnet eine schnelle Fotodiode.**

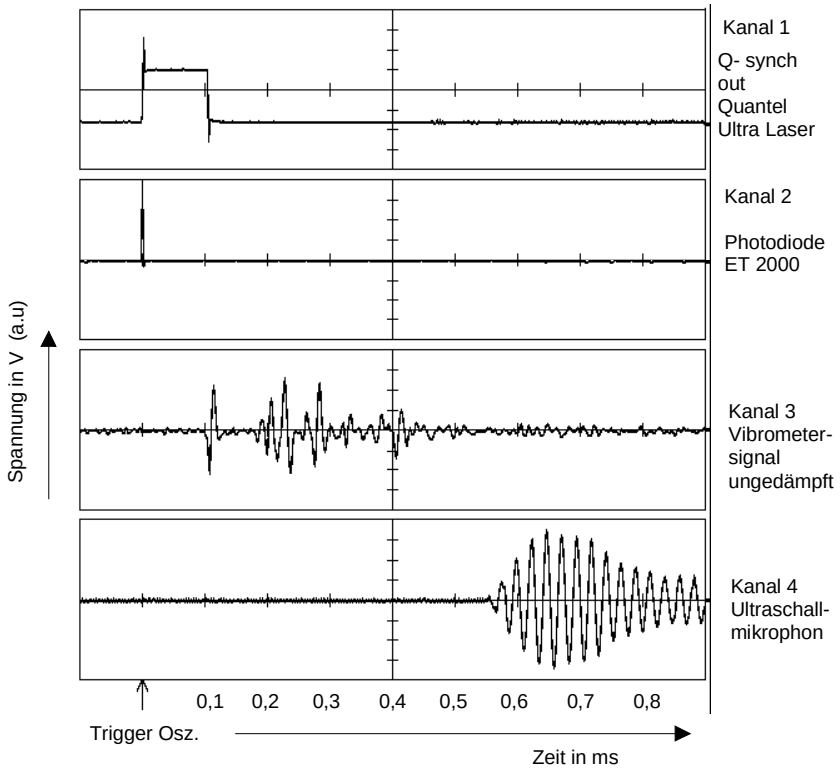



**Bild 6-9: Durch Laufzeitbestimmungen wurde gefunden, das der erste, charakteristische Peak des Vibrometersignals (Kanal 3) mit dem Abstand He-Ne- Strahl – Plasmaursprung korreliert. Die Verzögerungszeit zwischen dem vom Laser generierten Triggersignal (Q-synch out) und dem Signal der Photodiode kann hierbei mit 150 ns vernachlässigt werden. Das Delay in Kanal 3 blieb (1. Peak) nahezu konstant bei 39µs bis 41µs (Ablesegenauigkeit) und korreliert bei 330m/s mit einem Abstand a von 13,2 mm (40 µs). Der per Hand eingestellte Abstand a lag bei ~ 1cm. Das Delay zum Signal des Ultraschallmikrophons entspricht mit 550µs einem Abstand von 185 mm.**

Durch hohe Druck/Temperatur- Gradienten innerhalb des Plasmas verändert sich die Brechzahl der Luft. Das Vibrometer registriert einen Laufzeitunterschied des Laserstrahls und interpretiert dies als eine Geschwindigkeit der Oberfläche.
In Bild 6-10 ist die Abhängigkeit der Signalamplitude von der Pulsenergie des plasmaerzeugenden Nd:YAG – Strahles aufgetragen. Es ergibt sich innerhalb eines 5% Fehlerbalkens ein linearer Zusammenhang.

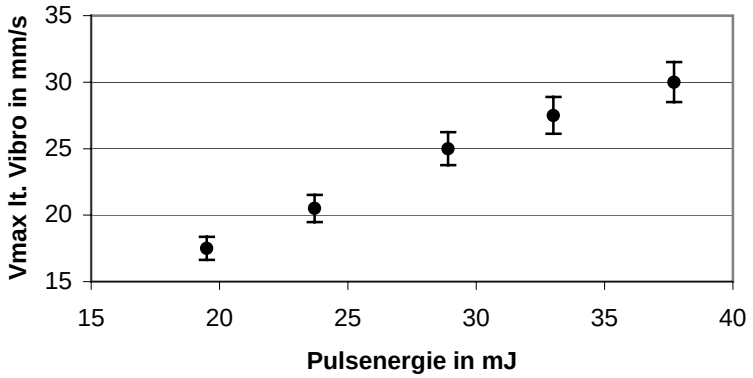



**Bild 6-10: Abhängigkeit der Amplitude des (Mirage) Signals am Vibrometer von der Pulsenergie bei konstantem Abstand von 17mm zwischen Plasmaursprung und He-Ne- Strahl des Vibrometers. Es ergibt sich innerhalb des eingetragenen 5% Fehlers ein linearer Zusammenhang. Als Strahlquelle wurde der Quantel Ultra mit einer maximalen Pulsenergie von 50mJ eingesetzt.**

Der hier sichtbar werdende Mirage Effekt ist insgesamt eine Randerscheinung in den beschriebenen Versuchen und wird daher nicht näher untersucht. In anderen Arbeiten wird der Mirage Effekt zur Bestimmung von Plasmaparametern und Oberflächentemperaturen bei der Laserbearbeitung genutzt [Petzold95]. Hier soll auf das ständig wiederkehrende typische Merkmal dieser Versuchsanordnung hingewiesen werden, welches bei falscher Interpretation zu Missverständnissen führt.

## 6.4 Detektion einer kleineren Defektregion

Es wurde versucht, durch die modifizierte Versuchsanordnung unter Ausnutzung des optischen Durchbruchs, Unterschiede zwischen festen und lose haftenden Stellen zu detektieren. Dieses gelang schließlich mit deutlicheren Signalzügen, als bei der direkten Bestrahlung. Als Probe wurde die schon bei den Ablationsexperimenten vorgestellte rot beschichtete Kunststoffprobe aus der Automobilindustrie verwendet. Hier wurde bei den Ablationsexperimenten mit dem Freddy Laser (360ns Pulsdauer) festgestellt, dass sich bei Bestrahlung der Probe kleine Blasen von ca. 2mm Durchmesser bildeten, die nur unter Streiflicht zu erkennen waren. Diese relativ kleinen Defektregionen wurden untersucht. Der Ort der Plasmabildung wurde etwa 70mm

vor die Probe einjustiert, so dass noch transmittierende Laserstrahlung auf die Probe gelangen konnte.

Bild 6-11 zeigt das Signal bei Ausrichten des He- Ne- Lasers des Vibrometers auf eine fest haftende Stelle der Probe. Wieder ist der „Mirage-Peak“ zu erkennen, der wegen der geometrischen Anordnung hier als erstes registriert wird. Die kleineren Peaks, die zeitlich danach registriert werden, sind auf die Wechselwirkung des transmittierenden Anteils der Laserstrahlung mit der Probe zurückzuführen, welcher hier nicht abgeblockt wurde. Bild 6-12 zeigt die gleiche Versuchsanordnung bei Ausrichten des Vibrometers auf eine der zuvor erzeugten Defektregionen. Deutlich ist die gegenüber der fest haftenden Stelle weit höhere Geschwindigkeitsamplitude zu erkennen, welche an eine gedämpfte harmonische Schwingung erinnert. Die Amplitude ist dabei sehr viel höher, als für den Mirage Peak, welcher wiederum eine höhere Amplitude hat, als die durch thermoelastische Wellen erzeugten Signale (vgl. Bild 6-6).

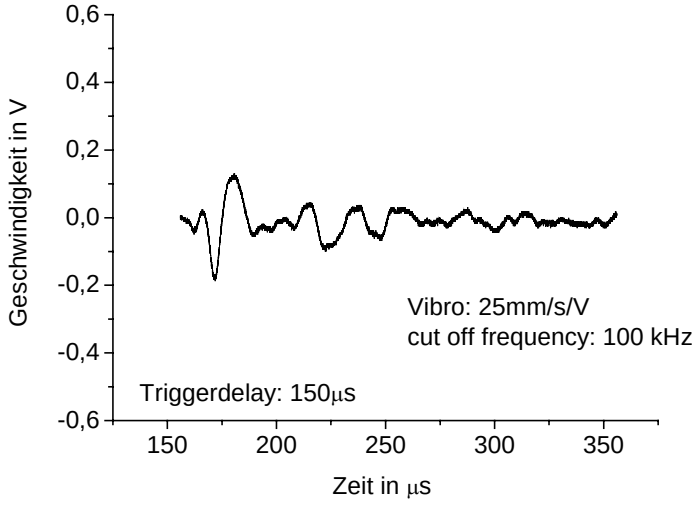



**Bild 6-11: Mirage Peak und thermoelastische Wellen bei Bestrahlung einer roten Kunststoffprobe, fest haftende Stelle.**

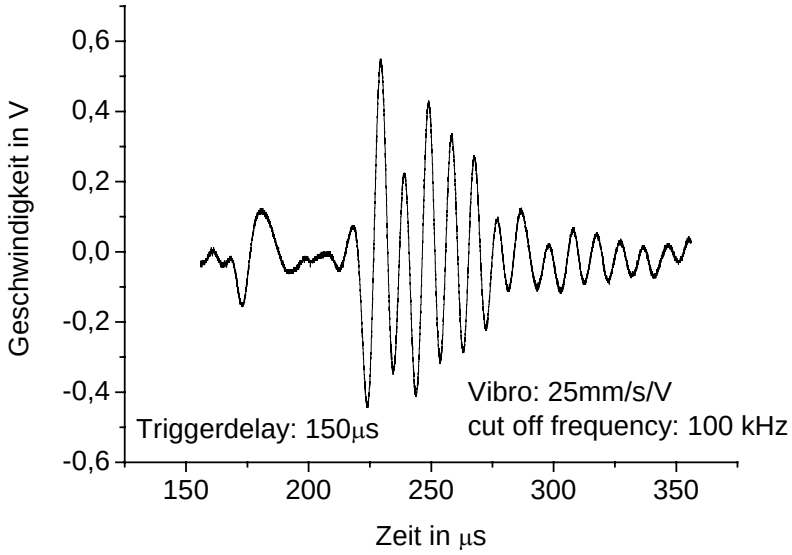



**Bild 6-12: Gleiche Probe, wie in Bild 6-11, aber bei Bestrahlung einer Defektregion mit 2mm Durchmesser. Die Blase wurde durch Bestrahlen mit dem Freddy Laser erzeugt.**

### 6.4.1 Korrelation mit Membranschwingungen

Es wäre möglich, die Größe der Defektregionen abzuschätzen, wenn die Schwingungsformen mit Eigenschwingungen von Membranen korrelieren. Deutliches Beispiel einer Anregung zu Eigenschwingungen ist die Membran des US- Mikrophons in Bild 6-9, Kanal 4.

Aus Bild 6-12 werden zwischen 225µs und 275µs 5 vollständige Schwingungszyklen abgelesen. Die Periodendauer ist dann T = 10µs für eine Schwingung. Dies entspricht einer Frequenz f = 100kHz. Auf 100kHz war auch der Tiefpass eingestellt, so dass höhere Frequenzen, so sie denn erzeugt werden, mit 3dB pro Dekade gedämpft werden.

Im Falle verlustfreier Medien ohne Dämpfung der Signale und bei nicht allzu hohen Amplituden (Auslenkung u klein im Verhältnis der Wellenlänge λ), wird die Ausbreitung akustischer Wellen allgemein durch die partielle DGL 2. Ordnung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{ac}^{\ 2} \cdot \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$

**Gl. 6-1**

beschrieben [Gerthsen00]. Formal gleicht diese DGL der für elektromagnetische Wellen. Analog zur Optik erfüllen harmonische Wellen, Zylinder- oder Kugelwellen Gl. 6-1. In Gl. 6-1 bedeutet u die Verschiebung und $c_{ac}$ die Schallgeschwindigkeit

im Membranmaterial. Eine Randbedingung für Membranen dabei ist u = 0 auf dem ruhenden Rand der Membran. Damit wird am Rand auch du/dt = 0 und $d^2u/dt^2 = 0$. Dies entspricht der Tatsache, dass bei einer Membranschwingung stehende Wellen auftreten. Zum Zeitpunkt t = 0 soll sich die Membran außerdem in Ruhe befinden {u(t = 0) = 0}.
Eine einfache Lösung der DGL unter Berücksichtigung der Randbedingungen ergibt sich durch die Betrachtung nach Bild 6-13. Der Membrandurchmesser gibt dann die halbe Wellenlänge der ersten Eigenfrequenz an, so dass für die Frequenz ν gilt:

$$\nu = \frac{c_{ac}}{\lambda}$$

**Gl. 6-2.**

Membranen oder Saiten zum musikalischen Gebrauch werden durch Einstellen der Vorspannung gestimmt. Diese Vorspannung wird hier nicht berücksichtig. Die exakte Schallgeschwindigkeit für den roten Kunststoff ist nicht bekannt, für das Substrat wurde durch Laufzeitversuche eine mittlere Schallgeschwindigkeit von 2500m/s ermittelt. Ein typischer Wert für Kunststoffe ist 1000 m/s, während für den schwarzen Alkydharzlack eine Geschwindigkeit von 663m/s berechnet wurde. Bei Ansetzen von = 2500m/s und λ = 2BD = 4mm wird f = 625kHz (1000m/s => 250kHz; 663m/s => 165,7 kHz). Um auf den Wert von 100kHz zu kommen, müsste die Schallgeschwindigkeit $c_{ac}$ = 400m/s betragen. Obwohl die Größenordnung übereinstimmt, ist die Abweichung selbst bei Annahme der Schallgeschwindigkeit des Alkydharzlackes groß.

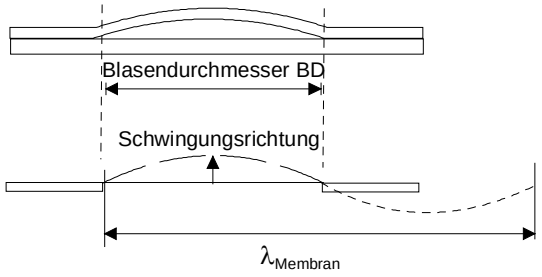



**Bild 6-13: Zur möglichen Korrelation der Schwingfrequenz mit der ersten Eigenschwingung einer Membran. Im Falle einer Kavität zwischen Substrat und Schicht ändert sich auch der Druck in diesem Hohlraum periodisch mit der Schwingfrequenz.**

Unter der induzierten Blase (Kavität) befindet sich ein Gas oder ein mehr oder minder starkes Vakuum. Durch veränderte Geometrie in Folge von Schwingungen schwankt dann auch der Druck in dieser Kavität. Diese Druckschwankungen könnten ebenfalls zu der sich einstellenden Schwingungsfrequenz beitragen, wobei die rückstellenden Kräfte durch die Elastizität der Membran bestimmt werden.

In einem weiteren Versuch wurden membranartig schwingfähige Defektregionen durch Überkleben verschiedener Bohrungen mit schwarzer selbstklebender Folie hergestellt. Durch die einseitig offenen Bohrungen kann der Einfluss des eingeschlossenen Gases bzw. Vakuums auf das Schwingungsverhalten ausgeschaltet werden. Die Bohrungen wurden in einem Substrat aus Einbettmasse zur Schliffprobenherstellung eingebracht. Das Substrat hatte einen Durchmesser von 40mm, die Bohrungen maßen 1,5mm; 2mm; 3,2mm; 4mm und 5mm. Die Klebefolie war ca. 100µm stark.

Die Signalzüge für eine feste Stelle, sowie für die verschiedenen Durchmesser zeigt Bild 6-14. Die Schwingungsformen erscheinen nicht so harmonisch, wie im Falle des Beispiels in Bild 6-12 und damit schwerer interpretierbar. Die ablesbare Frequenz für den kleinsten Durchmesser von 1,5mm liegt bei etwa 40kHz und ist damit 2,5mal niedriger, als für die rote Kunststoffprobe bei D = 2mm. Für D = 2mm werden aus Bild 6-14 grob 30kHz als Grundfrequenz abgelesen (Zeitbereich von 300µs bis 400µs, etwa drei Schwingungszyklen). Dieser Wert ist wiederum sehr viel niedriger, als durch den Ansatz in Gl. 6-2 zu erwarten wäre. Für D = 3,2mm werden im Schnitt etwa doppelt so viele Maxima gefunden wie für D = 1,5mm. Dies zumindest entspricht dem Ansatz nach Gl. 6-2.

Als Laser wurde der Quantel Ultra eingesetzt, der Aufbau glich dem in Bild 6-8, also mit senkrecht zueinander stehenden Strahlengängen von Anregungslaser (Nd:YAG) und Detektionslaser (He-Ne). Der Abstand zwischen dem Plasma und der Oberfläche betrug etwa 7cm.

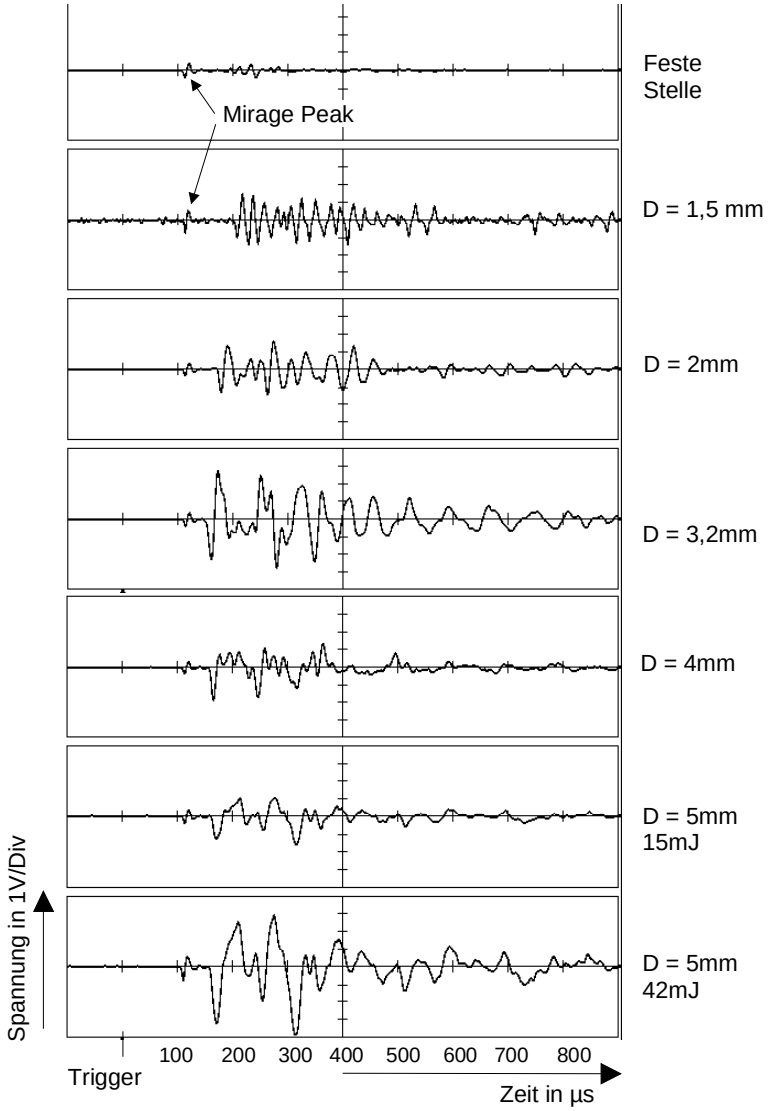



**Bild 6-14: Vibrometersignale bei indirekter Anregung verschiedener kreisförmiger Membranen. Die Membranen wurden durch Überkleben von Bohrungen mit selbstklebender schwarzer Folie hergestellt und sind nur schwach vorgespannt. Mit zunehmendem Durchmesser zeigt sich eine stärker werdende Überlagerung verschiedener Frequenzen. Die letzten zwei Signalzüge zeigen einen Vergleich bei Erhöhung der Pulsenergie und damit des durch das Plasma erzeugten Druckes.**

Zusammenfassend wird ausgesagt, dass eine mathematische Modellierung der Schwingungen nur in Einzelfällen nach dem vereinfachten Ansatz in Gl. 6-2 durchgeführt werden kann, nämlich dann, wenn es sich tatsächlich um „biegeschlaffe“, nicht vorgespannte Membranen handelt. In allen übrigen Fällen ergibt sich ein komplexeres Schwingungsspektrum, das schwierig zu interpretieren ist.

## 6.5 Abscannen von Musterproben

Man kann einen gewissen Bereich einer Probe hinsichtlich der Haftung zum Substrat allein durch Verändern der Lage des He- Ne- Detektionsstrahls auf der Probe untersuchen. Dies geschieht am einfachsten durch Bewegen der Probe bei ansonsten festem Aufbau. Damit entsteht eine Anordnung, in welcher der gütegeschaltete Laserstrahl als Quelle zur Erzeugung eines ortsfesten Luftdurchschlages genutzt wird.
Es werden Beispiele vorgestellt, bei denen man relativ einfach zu einer weiteren Automatisierung gelangen kann. Die erste Methode wird Rasterscan genannt und entspricht einer punktweisen Aufnahme der Daten, die dann nachträglich interpretiert werden können. Bei der zweiten Methode verfährt man die Probe kontinuierlich innerhalb einer Zeile und speichert nur beim Erreichen gewisser Schwellwerte Koordinaten (Schwellwertscan).

### 6.5.1 Beispiel zum Rasterscan

Eine Musterprobe wurde wie folgt hergestellt: Mit der Schere wurde aus Papier eine Form herausgeschnitten. Die gesamte Form besteht aus drei Teilen (weiße Abschnitte in Bild 6-17). Die Maskenstücke wurden auf ein Glassubstrat (30mm x 25mm x 2mm) gelegt und über die gesamte Probe ein Streifen retroreflektierende Folie geklebt. Die Klebeseite der Folie haftet dabei an den Stellen fest am Glassubstrat, an denen die Verbindung nicht durch die Papiermaske verhindert wird. Durch Verwendung einer retroreflektierenden Klebefolie ist der Aufbau unkritisch hinsichtlich der Ausrichtung des He-Ne- Strahls. Die Probe wurde an den Halter einer Drei- Achs-Station montiert (Newport motion control und drei Lineartische). Anschließend wurde das Signal an einer gut haftenden und an einer schlecht haftenden Stelle am Oszilloskop ausgewertet und der charakteristische Unterschied herausgearbeitet (Bild 6-15 und Bild 6-16).
Da die nicht haftende Stelle nun eine relative komplexe Geometrie aufweist und größere Bereiche wegen der Nähe zum Substrat auch nicht frei schwingen können, ist eine gedämpfte harmonische Schwingung als Materialreaktion nicht zu erwarten. Entscheidend ist jedoch, dass es überhaupt signifikante Unterschiede gibt. Wie in den Bildern Bild 6-15 und Bild 6-16 ersichtlich, ist der Mirage Peak als erster sichtbarer Peak in beiden Signalzügen enthalten. Bei der fest haftenden Stelle ist dieser Peak höher als irgendwelche der Folgenden. Anders bei der Defektregion: hier schwingt das Material mit deutlich höheren Amplituden als der erste Peak.

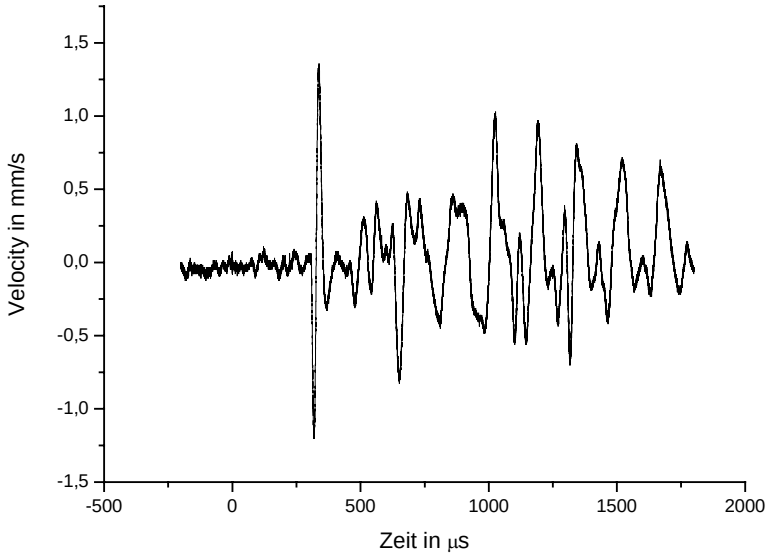



**Bild 6-15:Fest haftende Schicht (Retrofolie direkt auf Glas). Laser: DCR-3. Der höchste registrierte Peak ist auf den Mirage Effekt zurückzuführen.**

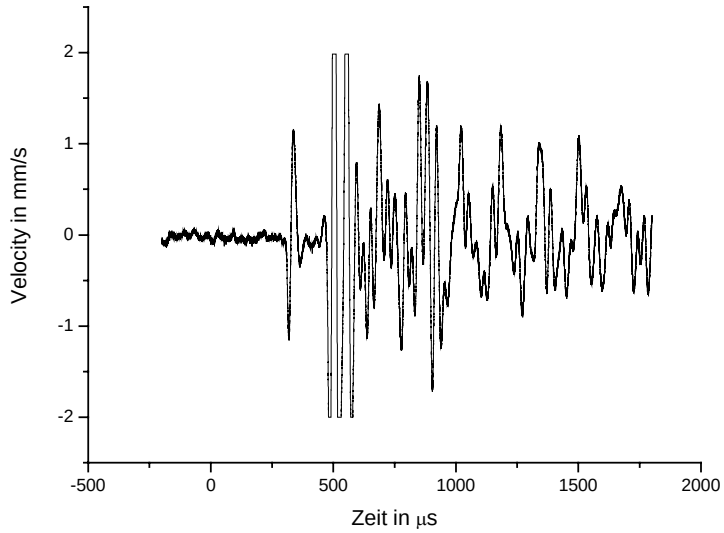



**Bild 6-16: Lose Stelle oder Defektregion (Folie auf Papier auf Glas). Laser: DCR. Zu beachten ist, das der erste „Mirage Peak“ in Bild 6-15 etwa die gleiche Amplitude aufweist, wie in dieser Darstellung. Die folgenden Maxima sind also sehr viel höher, als bei der festen Stelle.**

Um einen vollautomatischen Scanvorgang zu simulieren, wurde, in der ersten Zeile (k) beginnend, ein Punkt angefahren, manuell ein einzelner Laserpuls ausgelöst und das Signal am Oszilloskop bewertet. Für „lose“ wurde eine 1, für „fest“ eine 0 mit dem dazugehörigem Rasterpunkt k,i notiert. Dabei wurde Blickkontakt mit der Probe innerhalb einer Zeile vermieden, um die subjektive Entscheidung nicht zu verfäl-

schen. Am Ende der letzen Zeile (hier 13 x 13 = 169 Bildpunkte) entstand das in Bild 6-17 rechts dargestellte Ergebnis.

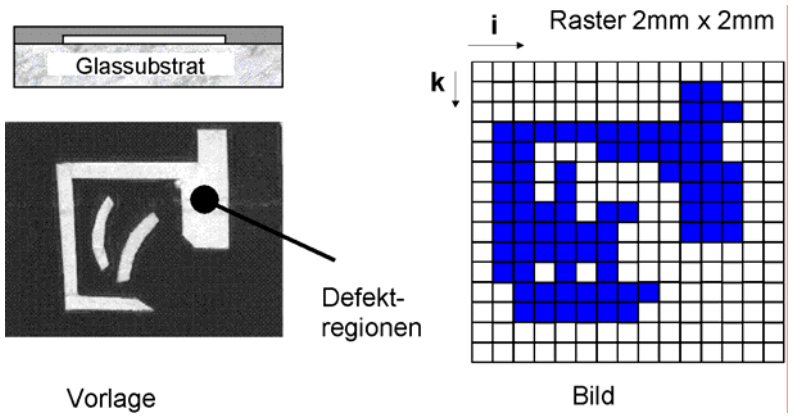



**Bild 6-17: Linke Seite: Vorlage, rechte Seite: Ergebnis bei subjektiver Entscheidung für jeden Rasterpunkt, ob der Signalzug zu guter oder schlechter Adhäsion gehört. Grundlage für die jeweilige Entscheidung sind die Signalverläufe nach Bild 6-15 und Bild 6-16. Abmaße der Probe 30mm x 25 mm.**

In dem relativ grob gewählten Rastermaß ist eine grundsätzliche Übereinstimmung erkennbar. Es werden jedoch nicht drei einzelne, sondern eine zusammenhängende Geometrie dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass tatsächlich die Folie nicht direkt am Rand der Papiermasken auf dem Glas klebt, sondern bedingt durch die Höhe der Papiermaske von etwa 100µm auch in einem gewissen Bereich um das Papier herum nicht fest am Untergrund haftet. Auch an diesen Stellen zeigt das Signal folgerichtig eine Defektregion an.

### 6.5.2 Beispiel zum Schwellwertscan

Als Substrat wurde eine 50mm durchmessende Floatglasscheibe verwendet. Auf dieses Substrat wurde auf der einen Seite beidseitiges Klebeband angebracht und Papiermasken mit verschiedenen Geometrien aufgeklebt. Über die gesamte Probe wurde anschließend eine gespannte Latexhaut gezogen. Diese klebt am doppelseitigen Klebeband und liegt ohne feste Verbindung auf den nicht ausgeschnittenen Maskenteilen.

Die Versuche wurden mit dem Quantel Brilliant Ultra durchgeführt. In dem für den Versuch genutzten Labor stand keine automatische Verfahreinrichtung zur Verfügung, so dass die Bewegung der Probe mit Hilfe zweier handverstellbarer Linearartische realisiert wurde. Die Tische haben einen maximalen Verfahrweg von 50mm bei einer Auflösung von 10µm.

Zunächst wurde wiederum das Signal für eine feste und eine lose Stelle aufgezeichnet (Bild 6-18). Das Signal springt nicht, sondern entwickelt sich, wie in Bild 6-18

gezeigt, innerhalb einer Verschiebung von 0,6mm bis 0,8mm zum Maximum hin. Deutliche Veränderungen im Signal konnten dabei bereits bei Verschiebungen von 0,1mm registriert werden.

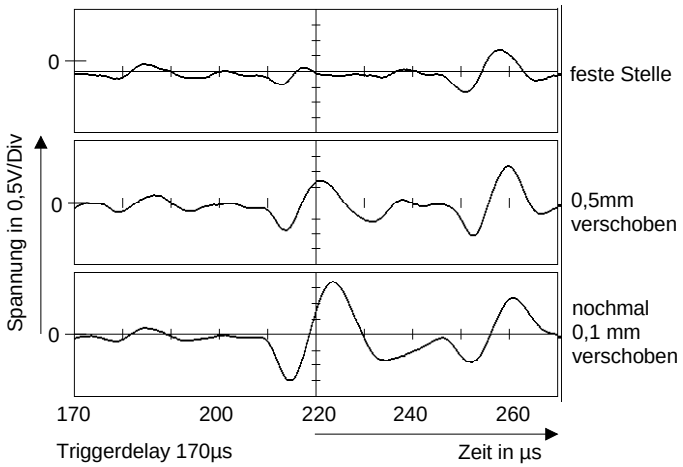



**Bild 6-18: Veränderung des Signals bei Verschiebung von einer festen Stelle um 0,5mm bzw. 0,6mm. Maximale Amplitude 1,5V. Bei Verschiebung um weitere 0,1mm bis 0,2mm wird das Maximum erreicht.**

Zur Erkennung der Geometrien wurde wie folgt vorgegangen:

- Festlegen des Startpunktes
- Kontinuierliches Pulsen des Nd:YAG- Laser mit einer Frequenz von 1Hz
- Antasten der ersten Stelle, bei welcher sich das Signal am Vibrometer verändert, dabei wird die Höhe y konstant gehalten und per Hand x variiert
- Antasten des letzten Punktes, bei welchem das Signal gegenüber festen Stellen verändert bleibt
- Je nach Geometrie weiter zustellen in x- Richtung oder anfahren der nächsten Zeile im vorher gewähltem Raster (1mm oder 0,5mm um die Anzahl der Zeilen zu begrenzen)

Im Ergebnis erhält man für jede Zeile einen oder mehrere Bereiche, zwischen denen ein gegenüber der festen Stelle deutlich verändertes Signal sichtbar wird. Diese Werte können dann mit Hilfe eines Grafikprogramms (hier Micrografix Designer) in eine Geometrie umgeschrieben werden.

Das Beispiel in Bild 6-19 entstand durch Ausschneiden des Dreiecks aus Papier mit dem Skalpell. Die über das Papier gespannte Haut klebt innerhalb des Dreiecks am doppelseitigen Klebeband. Detektiert wurden dadurch nicht die losen, sondern die fest haftenden Stellen. Beide Ansätze unterscheiden sich aber lediglich bezüglich der gespeicherten Werte.

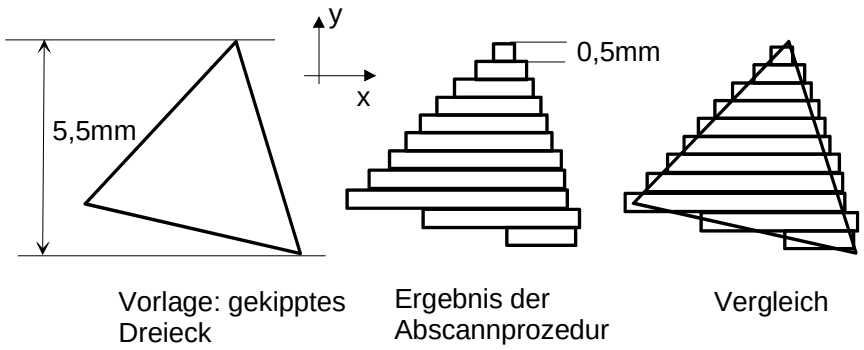



**Bild 6-19: Ergebnis des handgeführten „Abscannvorganges“ bei der Maske mit einem gleichseitigen Dreieck. Das Dreieck war gegenüber der y- Richtung wie links im Bild gezeigt verkippt. Die Schrittweite in y- Richtung betrug 0,5mm. Rechts im Bild ist durch Übereinanderlegen der Geometrien der Vergleich zwischen Original und Bild dargestellt. Zu beachten ist, das wegen der Probenherstellung hier keine Defektregionen, sondern die haftenden Bereiche detektiert wurden. Beide Ansätze werden als gleichwertig betrachtet.**

## 6.6 Automatisierter Einsatz des Verfahrens

Durch die Verwendung kohärenter Techniken sind typische Vorteile von Lasergeräten nutzbar: berührungsloses Arbeiten, hohe Langzeitstabilität, Möglichkeit der Strahlformung und Umlenkung, feine Skalierbarkeit, sowie hohes Auflösungsvermögen und gute Automatisierbarkeit.

Angedacht ist beispielsweise, das Verfahren im Bereich der Denkmalpflege und Gemälderestaurierung zur Erstellung von Schadensbildern zu verwenden.

Zwar sind in dieser Arbeit Beispiele gegeben, die die Verwendung des Verfahrens für spezielle Untersuchungen in manueller Form beschreiben, die Vorteile des Lasers kommen jedoch bei einem voll- oder teilautomatisierten Einsatz besonders zur Geltung. Das Verfahren ist standardisiert nur bei automatisierter Arbeitsweise mit vertretbarem Aufwand durchzuführen. Automatisiert werden sollte dabei in der Reihenfolge der Arbeitserleichterung:

- Automatisches Anfahren des nächsten Rasterpunktes
- Automatische Interpretation der Signalzüge nach vorher festzulegenden Grenzkriterien
- Autofokus- Funktion des Vibrometers
- Automatische Positionierung von Bauteilen

An jedem Problemfall sollte zunächst (manuell) überprüft werden, ob die zu untersuchenden Zustände auch mit unterschiedlichen Signalzügen korrespondieren. Ist dieses für ein bestimmtes Teil geschehen, können die charakteristischen Werte in eine Datenbank übertragen werden. In diese Datenbank ist auch die Geometrie des Bauteils einzugeben.

In dieser Arbeit wurden nur ebene Proben bearbeitet, bei entsprechender Ausrichtung der Bauteile funktioniert das Verfahren aber stets, solange der zu untersuchende Punkt vom He-Ne- Strahl des Vibrometers aus bestrahlt werden kann. Hierzu können auch Spiegel oder Lichtwellenleiter eingesetzt werden, um „um die Ecke“ schauen zu können.
Die folgenden Abbildungen beschreiben das Verfahren in schematisierter Form. Dabei wird zunächst untersucht, ob ein Qualitätsproblem mit dem Verfahren überhaupt in sinnvoller Weise gelöst werden kann (Bild 6-20). Dabei wird zunächst nicht unterschieden, ob es sich um eine manuelle oder automatisierte Prüfung handelt.

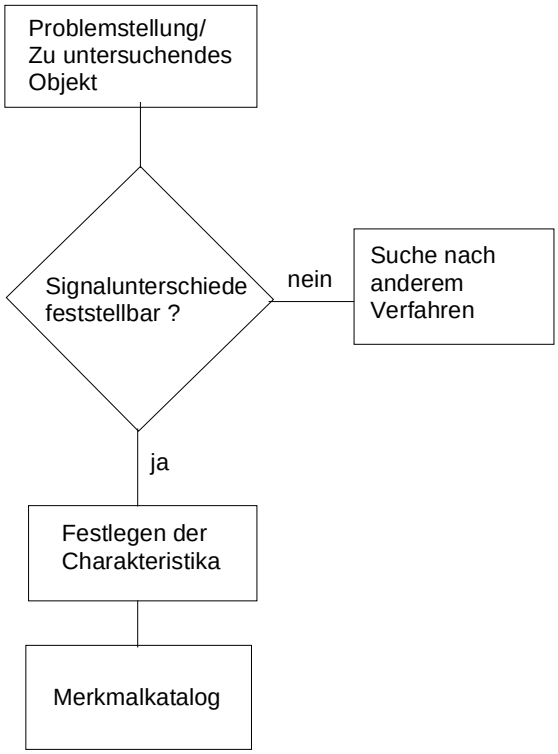



**Bild 6-20: Überprüfen der Eignung des Bauteils und Eingabe der gefundenen Daten in eine Datenbank (Merkmalkatalog).**

Im nächsten Schritt wird eine Simulation mit Hilfe des Programms Origin dargestellt, wie am Beispiel der roten Kunststoffprobe durch Gleichrichten und Integrieren ein zu überprüfender Grenzwert erzielt wird. Die Simulation wurde mit Hilfe des Programms Origin durchgeführt. Ausgang waren die Daten nach Bild 6-11 und Bild 6-12, welche als ASCI- Datensätze vorliegen. Man sieht in Bild 6-21 oben die Signalzüge für eine fest haftende und eine lose Stelle nach Quadrieren der einzelnen Abszissenwerte. Wird zusätzlich die Wurzel gezogen, entspricht dies einer Gleichrichtung, wie sie beispielsweise in der Elektronik durch Dioden erzielt wird. Da hier auf die Bildung der Wurzel verzichtet wurde, treten die Unterschiede zwischen fest und lose besonders deutlich in Erscheinung. Wird das quadrierte bzw. gleichgerichte-

te Signal anschließend integriert, trägt jeder Peak eines Schwingungsvorganges zur Erhöhung der resultierenden maximalen Amplitude bei. Im Ergebnis ergeben sich deutliche Unterschiede in den maximal auftretenden Spannungen (Bild 6-21 unten). Sind die Schwellwerte bekannt (in diesem Beispiel könnte ein Schwellwerte bei 0,5V angesetzt werden), kann für jeden Rasterpunkt eine automatisierte, binäre Aussage über den Zustand der Beschichtung gewonnen werden.

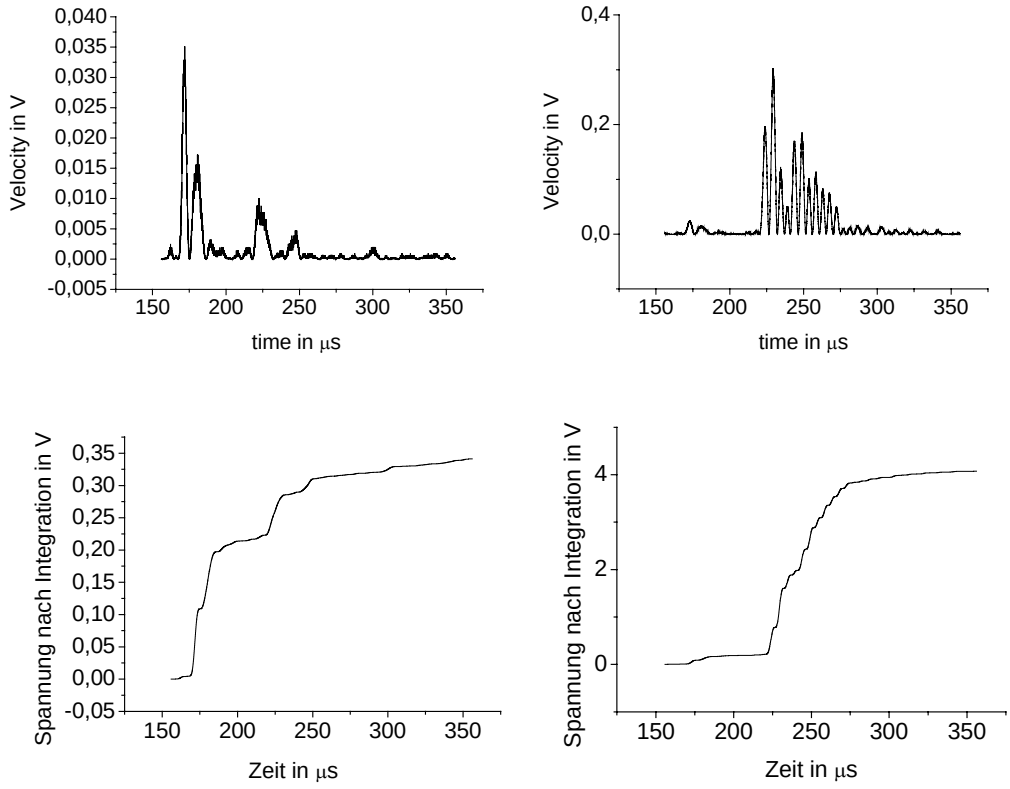



**Bild 6-21: Zur automatisierten Interpretation fest haftend oder lose. Ausgang sind die Signale nach Bild 6-11 und Bild 6-12. Oben: Quadrierung entspricht Gleichrichtung (hier keine Wurzel gezogen, dadurch besonders große Unterschiede), unten: nach der Integration werden für die feste Stelle maximal 0,35V, für die lose Stelle maximal 4V registriert. Ein Komparator kann diese Unterschiede in nahezu Echtzeit in eine binäre Information umsetzen.**

Der Vorgang des Gleichrichtens und Integrierens ist als Beispiel zu verstehen. Möglich wäre ebenso, die maximale Schwingungsamplitude oder die Zahl der Schwingungen auszuwerten.

Abschließend wird eine mögliche Variante eines Ablaufdiagramms vorgestellt. Das Schema basiert auf Bild 6-11 und Bild 6-12. Solch ein Ablaufschema nach Bild 6-22 stellt die Grundlage für eine spätere Programmierung dar. Die Darstellung beschreibt zunächst einen Rasterscan, d.h. Anfahren eines Rasterpunktes, Halten, Laserpuls senden, Materialantwort auswerten. Gespeichert werden nach dieser Variante aber nur die Koordinaten, bei welchen eine lose Stelle registriert wurde.

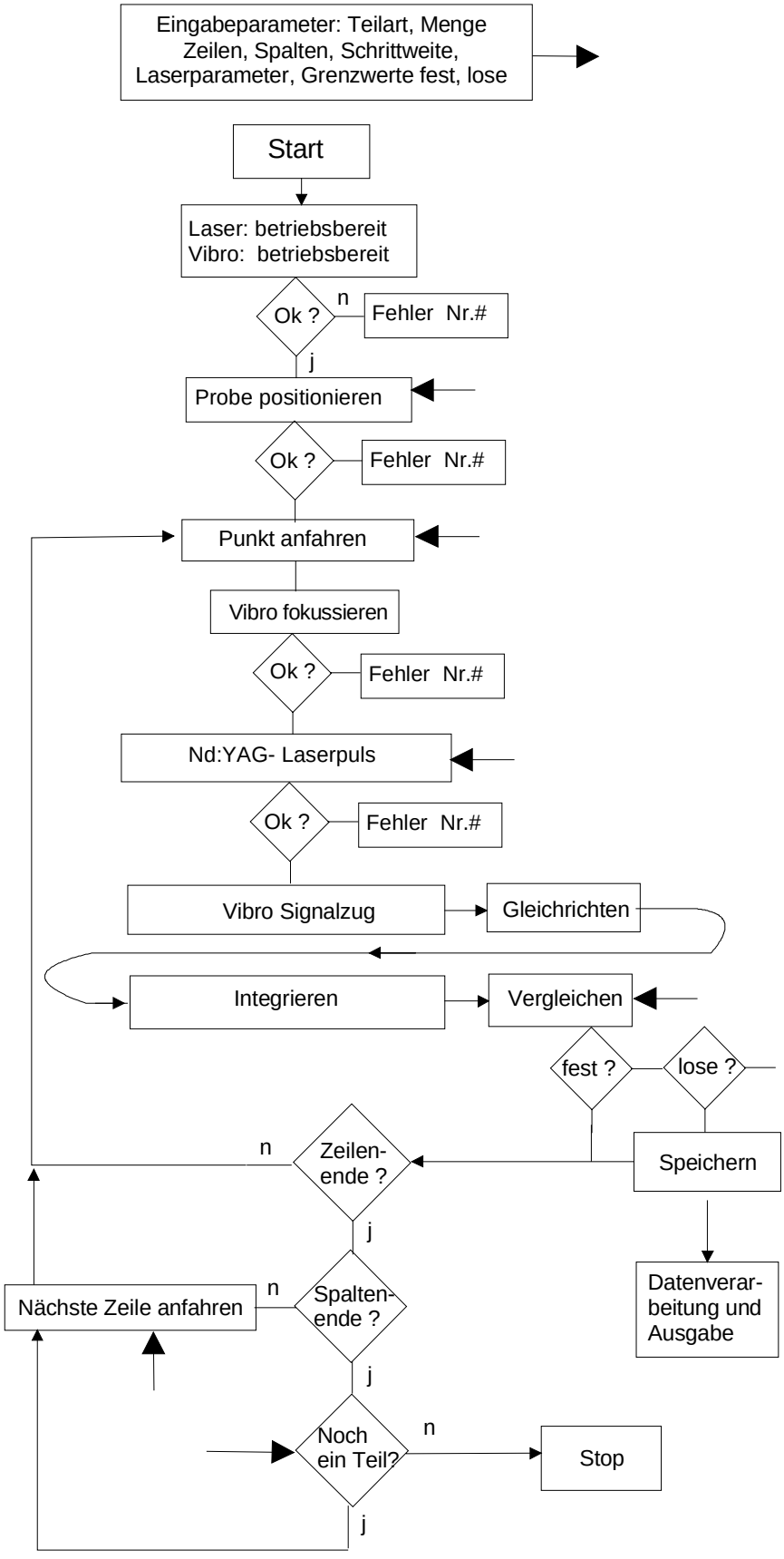



**Bild 6-22: Mögliches Ablaufschema für eine Anwendung des Verfahrens zur Detektion nicht haftender Areale in der Qualitätskontrolle. Die alleinstehende Pfeile stehen für die Eingabeparameter und entsprechen einer Parameterübergabe bzw. einem *Lese*- Befehl.**

Der Unterschied zu einem Schwellwertscan besteht lediglich in der diskontinuierlichen Verfahrensweise innerhalb einer Zeile. Der Nachteil eines diskontinuierlichen Abtastvorganges liegt in den notwendigen Pausen zwischen dem Zustellen zu einzelnen Punkten. Die Verfahreinrichtungen (z.B. Lineartisch) müssen dabei jedes mal beschleunigen und wieder abbremsen, wodurch eher störende Vibrationen auftreten. Bei einer kontinuierlichen Vorschubbewegung innerhalb einer Zeile treten diese Probleme nicht auf. Jedoch tritt zusätzlich zur Bewegung der Oberfläche in Richtung des Detektionsstrahls des Vibrometers eine Bewegung der Probe senkrecht zu dieser Strahlausbreitungsrichtung auf. Daher besteht eher die Gefahr, das Vibrometer ständig nachjustieren zu müssen.

Sollen nicht ebene Konturen geprüft werden, so sind diese Konturen ebenfalls zu programmieren. Aus dem hier beschriebenen 2D- Verfahren wird dann ein 3D- Verfahren. Man kann sich leicht vorstellen, dass ein Labtop die notwendige Rechenleistung zur Verfügung stellt, um die Probengeometrie zu erfassen und die Messergebnisse auszuwerten. Für die Prozedur des Auswertens kann aber auch verhältnismäßig einfach externe elektronische Hardware aufgebaut werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Frequenzen < 100kHz würde sich für eine Verstärkung der vom Vibrometer gelieferten analogen Signale ein FM-ZF- Verstärkerbaustein (IC) wie der gebräuchliche TDA1047 anbieten. Die vorverstärkten Signale wären dann mit geringerem Rauschen in eine Gleichspannung überführbar. Zur Signalaufbereitung und Ablaufsteuerung können außerdem Microkontroller wie etwa der ATMEL AT-Mega8 eingesetzt werden.

Diese abschließenden, allgemein gehaltenen Bemerkungen sollen verdeutlichen, dass das Verfahren  nicht etwa nur in Verbindung mit Oszilloskopen oder aufwendiger Computertechnik anwendbar ist. Im Gegenteil liegt der Vorteil des Verfahrens aus Sicht des Autors in einer vergleichsweisen einfachen Auswertung der Messresultate.

# 7 Diskussion und Ausblick

Die wesentlichen Aussagen zu den zerstörenden Verfahren wurden bereits in der Zusammenfassung von Kapitel 5 diskutiert.

Aufgezeigt wurde, inwieweit sich der Energieeinsatz bei der Laserablation reduzieren lässt indem geometrischer Einfluss wirksam wird. Dies ist für einen effizienten, großflächigen Abtrag von Material von Bedeutung.

Es wird deutlich, dass sekundäre Wechselwirkungen zu mechanisch beeinflussten Prozessfenstern führen, die auch in einiger Entfernung vom Auftreffpunkt der Laserstrahlung zu Schäden an einer Beschichtung führen können. Dies sollte bei Verfahren zur Mikrostrukturierung insbesondere von Mehrschichtsystemen Beachtung finden. Durch den Prozess der quasi – rückseitigen Ablation wurde ein bislang wenig beachteter Mechanismus aufgezeigt, welcher zu einem sehr effizientem Abtrag führt. Andererseits besteht dabei auch die Gefahr, dass die Laserablation eine unscharfe Randgeometrie oder gar die Zerstörung eines weiter entfernten Teils der Beschichtung verursacht. Die hier erstmals anwendungsorientiert und systematisch gewonnenen Erkenntnisse sollten daher bald Eingang in die allgemeine Ausbildung zu Fragen der Laserablation finden.

Nicht erreicht wurde die Umsetzung des Grundgedankens, d.h. Klärung der Frage, ob es eine Korrelation zwischen anzuwendenden Laserparametern und einem als Strukturfestigkeit bezeichneten Materialparameter gibt. Zwar gelang es, Bedingungen für eine mögliche Korrelation herauszuarbeiten, es gestaltete sich aber als sehr schwierig, Prozessbedingungen einzustellen, mit welchen die Korrelationen auch überprüft werden können. So ist es eine bislang nicht gelöste Aufgabe, überhaupt innerhalb einer Probensorte eine Reihe der Strukturfestigkeit einzustellen, die mit mechanischen Vergleichsmethoden bestimmt werden kann.

Wenn dieses grundsätzliche Problem zu Tage tritt, liegt es nahe, nach einem experimentellen Aufbau zu suchen, der diese Schwierigkeiten umgeht. Eine einfache Variation der Probenvorbereitung hinsichtlich Rauhigkeit der Oberfläche oder Aufbringen von trennenden Schichten (Silikonöl) führte jedenfalls nicht zu einer skalierbaren Festigkeit der Beschichtung. Hieraus folgt aber, dass der Laserprozess „sich selbst“ skalieren muss, was eine völlig andere Art der Interpretation der Ergebnisse bedingt.

Darüber hinaus verlangt der Grundansatz, dass die optische Wirkung des Laserstrahls eindeutig von der thermischen oder photomechanischen Wirkung zu trennen ist. Bei metallischen Schichten ist dieses unproblematisch hinsichtlich der optischen Wirkung, die auf einen sehr engen Bereich in Oberflächennähe begrenzt ist. Zwischen thermischer Ausdehnung und rein mechanischer Belastung durch in der Beschichtung propagierende akustische Wellen kann aber nicht ohne weiteres unterschieden

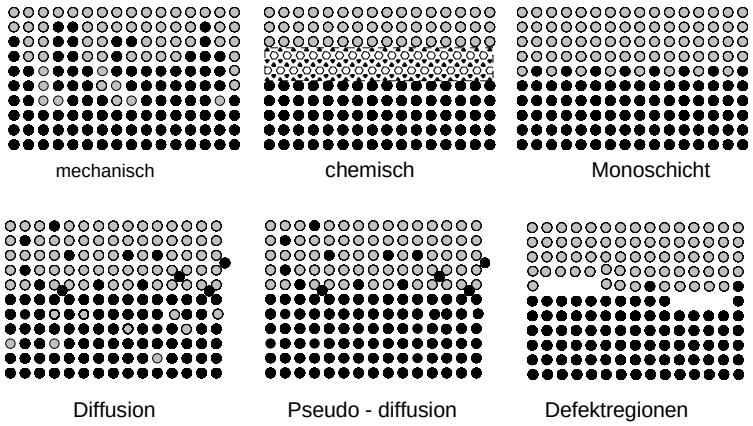
werden. Für jedes Material sind dabei die Temperaturleitfähigkeit, die Beschichtungsstärke, sowie die Schallgeschwindigkeit zu berücksichtigen.
Die größte Bestimmtheit hinsichtlich einer Trennung der Effekte bietet die Auswertung der Ränder des bestrahlten Bereichs. Ähnlich wie bei mechanischen Tests können hierbei zwar kaum absolute Messwerte angegeben werden, verschiedene Ablationsresultate können aber nach qualitativen Merkmalen miteinander verglichen werden. Da mit dem Laser grundsätzlich alle Materialien, also auch sehr harte Schutz- und Verschleißschutzschichten abgetragen werden können, bietet sich hier eine Alternative für die herkömmlichen mechanischen Belastungstests, die einen hohen apparativen Aufwand und lange Messzyklen erfordern.
Da im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe grundsätzlicher Probleme und Einschränkungen aufgezeigt wurden, scheint es derzeit nicht realistisch, von einer baldigen Anwendung einer lasergestützten Charakterisierung von Beschichtungen ohne begleitende Messtechnik auszugehen. Es gibt, wie einleitend gezeigt, bereits einige Ansätze, photoakustische Wechselwirkung unter Einbeziehung zusätzlicher Messtechnik zu nutzen. Als echter Fortschritt wäre in diesem Kontext aber nur der Ansatz des Verzichtes auf zusätzliche Mess- oder Apparatetechnik zu verstehen.
Um in dieser Hinsicht den zerstörenden Ansatz zur Anwendungsreife gelangen zu lassen, müssen zunächst Anwendungsbeispiele gefunden werden, bei welchen die herkömmlichen Testmethoden zu ungenau oder zu aufwendig sind. Dann kann es sinnvoll sein, die Erkenntnisse aus dieser Arbeit zu nutzen, um erneut nach Korrelationen für zunächst diesen Spezialfall zu suchen.
Der Autor vertritt die Auffassung, dass eine einmal gefundene Nische, in welcher die typischen Verfahrensvorteile des Lasers zum Tragen kommen und eine qualitätsrelevante Aussage getroffen werden kann, zu einer raschen Verbreitung des Grundansatzes führen kann. Mit der Darstellung der Randbedingungen, „brauchbaren“ Prozessfenstern sowie spezifischen Schwierigkeiten markiert diese Arbeit gleichsam den Beginn einer zweiten Phase, der Evaluierung tatsächlicher Anwendungen.
Wesentlich dichter an einer praktischen Anwendung steht das im zweiten Teil beschriebene, zerstörungsfreie Verfahren zur Detektion von Defektregionen. Zwar wird auch hier zusätzliche Messtechnik zur Registrierung der Materialantworten benötigt, man erhält aber - im Gegensatz beispielsweise zum ‚La Wave’ Verfahren - Informationen bereits durch Anwendung einzelner Pulse. Die Proben müssen dabei weder eine spezielle Geometrie aufweisen, noch in einer speziellen Vorrichtung gelagert werden, wie es beispielsweise die Haftfestigkeitsmessung nach Gupta erfordert. Auch die Prüfung sich bewegender Objekte ist möglich. Als ein Anwendungsgebiet einer manuellen Anwendung nach dem beschriebenem Stand der Technik bietet sich die Analyse kultureller Güter an. Dies können Blattgoldauflagen, Gemälde oder

Wandmalereien sein. Da es nicht nötig ist, dass optische Strahlung auf die Probe gelangt, ist das Verfahren unkritisch hinsichtlich einer Zerstörung der zu prüfenden Objekte. Durch das laserinduzierte Plasma werden die Oberflächen nur zu sehr geringen Schwingungsamplituden angeregt (< 1µm), so dass keine Schäden hierdurch zu erwarten sind.
Um die Technik weniger kostenintensiv einsetzen zu können, kann in weiteren Entwicklungsschritten das Vibrometer z.B. durch eine Quadranten- Photodiode und einen He- Ne- Laser ersetzt werden. Die Automatisierbarkeit des Verfahrens ist in besonderem Maße gegeben, insbesondere bei sich stets wiederholenden Aufgabenstellungen einer Serienfertigung. Angedacht ist der Einsatz in der Elektronik, wo beispielsweise die korrekte Verbindung an dünnen Lötstellen getestet werden kann. Geplant sind weiterhin Untersuchungen an pulverbeschichteten Aluminiumprofilen. Eine besondere Herausforderung zur Weiterentwicklung des Verfahrens stellt die Detektion von kleinen Defektregionen unterhalb von Verschleißschutzschichten dar. Gelingt es, Poren, Risse und Lunker in unmittelbarer Oberflächennähe zu detektieren, kann das Verfahren in der Qualitätssicherung von Turbinenschaufeln, dem Automobilbau oder dem Flugzeugbau eingesetzt werden. Da diese kleinen Fehlstellen aber das Schwingungsverhalten einer darüber befindlichen Schicht nur geringfügig verändern, sind hierfür weitergehende Untersuchungen, insbesondere auch in höheren Frequenzbereichen, nötig.

# 8 Anhang

## A-1 Typen von Grenzflächen

Bei dem Versuch einer Systematisierung des Begriffes der Haftfestigkeit ergeben sich nach Mattox fünf verschiedenartige Typen von Grenzflächen, welche hier durch einen sechsten Typ, die „Defektregionen“ ergänzt werden. Die Grenzflächen sind in Bild A- 1 dargestellt [Haefer87].




**A- 1: Schematische Darstellung von Grenzflächen nach Mattox [Haefer87], ergänzt durch den Typ „Defektregionen“, d.h. Gebieten ohne Haftung. Eine mechanische, verlustfreie Materialtrennung ist bei den Diffusionstypen nicht und bei einer chemischen Verbindungszone nicht in einem Arbeitsgang möglich. Am einfachsten sind Defektregionen und schwache Monoschicht – Grenzflächen zu trennen.**

Mechanisch verzahnte Grenzflächen entstehen beispielsweise beim Lackieren rauer Oberflächen oder beim Löten. Chemische Verbindungen treten beim Vulkanisieren auf. Während erstere durch eine rein geometrische Verbindung der Fügepartner gekennzeichnet sind, beinhaltet die chemische Verbindungszone eine Übergangszone mit unterschiedlichen Materialeigenschaften bezogen auf Substrat und Schicht. Kleben kann demnach sowohl mechanische, als auch chemische Grenzflächen ergeben. Reine Monoschichtgrenzflächen weisen im Allgemeinen eine nur geringe Haftfestigkeit auf, welche sich durch atomare oder molekulare, im Nahbereich wirkende Bindungskräfte ergibt. Bei einer durch Diffusion entstandenen Grenzfläche diffundieren beide Partner ineinander, während bei der Pseudodiffusion eine nur einseitige Diffusion stattfindet.

Bei den hier eingeführten Defektregionen handelt es sich um Stellen innerhalb einer Beschichtung, an welchen keine oder eine nur sehr geringe Haftung vorliegt. Dieser Fall wird insbesondere für die Qualitätssicherung als relevant angesehen.

## A2- Zur Bestimmung der Materialkennwerte

*Lösemittelanteil: 34 %*

Der Lösemittelanteil wurde durch Verdunstungsversuche bestimmt. Dazu wurde das Gewicht einer frischen Farbprobe mittels Laborwaage bestimmt und über einen Zeitraum von bis zu 19 Tagen hinweg Vergleichswägungen durchgeführt. Wichtig ist dabei, kleine Lackmengen in Filmen aufzustreichen, um eine vollständige Durchtrocknung zu gewährleisten. Die Masse des Gefäßes wurde dabei als konstant angesehen. Der Lösemittelanteil lag bei einem relative teurem Produkt, welches beim Trocknen eine glatte Oberfläche bildete bei 34%, bei einem minderwertigem Lack, der unter Faltenbildung trocknete bei 45 %. Da der höherwertige Lack auch für die anderen Messungen verwendet wird und ähnliche Werte bei zwei anderen Lacken gemessen wurden, wird bei der Abschätzung der Partikelverteilung von 34% Lösemittelanteil ausgegangen. Der Lösemittelanteil ist nicht mit dem Anteil nichtflüchtiger Feststoffe zu verwechseln, der bei nur etwa 20 % der Masse liegt. Um diesen zu ermitteln, werden Proben bei einigen hundert Grad über mehrere Stunden in einen Ofen gebracht, so dass leichtflüchtige Bestandteile ausdiffundieren [Binder04].

*Dichte: $\rho = 1{,}1 g/cm^3$*

Die Dichte ρ wurde mit Hilfe von durchgetrockneten Lackfilmen ermittelt (siehe 2.2 Probenherstellung). Zunächst wurde eine bestimmte Menge (ca. 10g) mit der Laborwaage gewogen und schließlich das Volumen durch Messen der Wasserverdrängung in einer Mensur bestimmt. Damit kann die Dichte als Verhältnis von Masse m zu Volumen V ($\rho = m/V$) bestimmt werden. Da die Dichte von flüssigem und trockenem Lack nahezu identisch ist, kann von der gleichen Dichte für Lösemittel und Lack ausgegangen werden. Der Wert von 1,1 g/cm³ deckt sich mit Herstellerangaben und wird für die weiteren Berechnungen genutzt.

*Poissonzahl: $\mu = 0{,}19$*

Die Poissonzahl wurde mit Hilfe eines Zugtestes und simultaner Messung von Längsdehnung und Querkontraktion abgeschätzt. Hierzu wurden in Steifen geschnittene Lackfilme verwendet, deren Herstellung in 2.2 beschrieben wird. Unter Beachtung der Definition der Poissonzahl als Verhältnis zwischen Querkontraktion und Längsdehnung, ergibt sich direkt der gesuchte Parameter. Die Poissonzahl liegt zwischen 0 (keine Quereinschnürung, Volumenvergrößerung entspricht der relativen Längenänderung) und 0,5 (konstantes Volumen, imkompressibles Medium). Die Proben sollten eigentlich einen symmetrischen Querschnitt aufweisen, da die Quereinschnürung sonst unter Umständen nicht in x-und y- Richtung gleich ist (Zug in z-Richtung). Außerdem ist die Relaxion des Materials zu berücksichtigen, die zu einer

verminderten Quereinschnürung und damit definitionsgemäß niedrigeren Poissonzahlen führen kann. Der ermittelte Wert von 0,19 ist der Durchschnitt aus fünf Messungen.

*Elastizitätsmodul: E = 440 N/mm² = 440 MPa*
*Schubmodul: G =183 N/mm² = 183 MPa*

Der Elastizitätsmodul (kurz E- Modul) wurde mit Hilfe von Zugversuchen bestimmt. Für den einachsigen Spannungszustand wird der E- Modul E durch das Hook'sche Gesetz $E = \sigma/\varepsilon$ beschrieben. Dabei ist $\sigma$ die Spannung und $\varepsilon$ die Dehnung im Material. Der E- Modul wurde indirekt bestimmt. Zunächst wurde mit Hilfe der Zugmaschine (genauerer Beschreibung findet sich bei den mechanischen Ritztests) eine Kraft- Zeit Diagramm aufgezeichnet (x-y- Schreiber). Unter Berücksichtigung der Zuggeschwindigkeit sowie des Papiervorschubs am x-y- Schreiber kann daraus eine Kraft – Weg Kurve abgeleitet werden (Umschreiben der Zeitachse am x-y-Schreiber in eine Wegachse bezogen auf die Zugmaschine). Da die eingespannte Probenlänge, sowie die Geometrie der Probe zuvor gemessen wurde, ergibt sich aus dem Kraft-Weg Diagramm letztendlich eine Spannungs- Dehnungskurve. Da der E- Modul im elastischen Bereich also dem Bereich des linearen Anstiegs der Kurve ermittelt wird, genügt es, einen Punkt im linearen Bereich zu skalieren und durch Extrapolation den Nullpunkt festzulegen. Als Ergebnis wurde aus fünf Kurven ein mittlerer Wert von 440 MPa ermittelt. Abweichend von der Norm wurde die Zuggeschwindigkeit hoch gewählt, um Relaxionseffekte zu minimieren. Außerdem ist der Prozess der Laserbearbeitung sicher ein schneller Prozess. Der komplexe E- Modul, welcher außerdem die Dämpfung berücksichtigt, wurde nicht bestimmt.
Unter Nutzung der Beziehung $G = E / (2 (1+\mu))$ kann aus E- Modul und Poissonzahl direkt der Schubmodul G ermittelt werden, der zu 183,3 MPa bestimmt wurde. Der Schubmodul wird in der Elastizitätstheorie auch als eine der zwei Lamé Konstanten ($\mu$) bezeichnet [Mbamou01]

*Spezifische Wärmekapazität: $c_{lack}$ ~1,7 J/gK*

Die spezifische Wärme wurde durch Mischversuche mit einem thermisch isolierten Dewargefäß gemessen. Dazu wurde zunächst die Wärmekapazität C des Gefäßes mit einer bestimmten Menge Wasser (hier ca. 80ml) bestimmt. Hierzu wird dem Dewar und dem darin befindlichen Wasser durch Zugabe heißen Wassers der Masse $m_w$ und spezifischer Wärmekapazität $c_w$ definiert Wärme zugeführt. Durch Messen der Mischtemperatur $T_M$ wird diese Wärmemenge zu $\Delta Q = c_w\, m_w\, (T_M - T_W)$ ermittelt, wobei $T_W$ die vorherige Temperatur des heißen Wassers ist. $\Delta Q$ ist kleiner null, da die Wärme dem heißen Wasser entzogen wird, entsprechend wird die Wärmemenge

$-\Delta Q$ dem kalten Wasser zugeführt. Da die Wärmekapazität als Verhältnis von Wärmeänderung zu Temperaturänderung definiert ist, ergibt sich $C = -\Delta Q/(T_M-T_D)$.
Im zweiten Schritt wird dem Dewar und der Referenzmenge Wasser eine bekannte Mischung aus siedendem Wasser und dem zu untersuchendem Lack beigemischt (z.B. 10g Lack auf 30ml Wasser). Da C jetzt bekannt ist, kann aus obigem Formalismus die spezifische Wärmekapazität der Mischung von Wasser und Lack bestimmt werden. Dieser Mischung wird wieder die Wärmemenge $\Delta Q$ entzogen, welche sich aus der Summe $\Delta Q_W + \Delta Q_{Lack}$ ergibt. Da Lack und Wasser bei der Mischung die gleiche Temperaturänderung durchlaufen, ergibt sich
$\Delta Q = (c_w\ m_w + c_{lack}\ m_{lack})\ \Delta T$ und da alle übrigen Größen bekannt sind, nach Auflösen die gesuchte spezifische Wärmekapazität $c_{lack}$.
Es wurde zuvor auch versucht, den Lack direkt dem Dewar beizugeben, jedoch ergaben sich hier einige Schwierigkeiten. So war die Temperatur des im Ofen auf 60 bis 80 Grad Celsius vorgeheizten Lackes mit einer großen Unsicherheit behaftet, wie Vergleichsmessungen mit erwärmtem Wasser zeigten. Auch war es mitunter schwierig, den Lack schnell und sauber in den Dewar zu geben. Um diese Unsicherheiten zu vermeiden, wurde die Lösung mit der Mischung aus siedendem Wasser und Lack gewählt. Die Wassertemperatur wurde zudem mit einem Thermometer (Thermotest 901) überprüft. Eine Unsicherheit bezüglich der Mischtemperatur jedoch blieb, da sich im Dewar keine gleichmäßige Mischtemperatur einstellte. Durch Rühren (und damit zusätzlicher aber vernachlässigter Energieeinbringung) wurde jeweils vor der Temperaturmessung eine homogene Temperaturverteilung zu erzielen versucht und jeweils in der Mitte des Dewar gemessen. Das Ergebnis wurde aus fünf Einzelmessungen gemittelt.

*Wärmeleitfähigkeit: K = 0,25 W/mK* (abgeschätzt)
Die Wärmeleitfähigkeit konnte mit den vorhandenen Mitteln nicht zuverlässig gemessen werden, was vor allem an der Schwierigkeit liegt, eine definierte Wärmemenge in eine dünne Schicht einzubringen. Obwohl der Laser ein hierfür geeignetes Werkzeug ist, ist der experimentelle Aufwand doch erheblich, um verlässliche Daten zu erhalten. Dickere Schichten lassen sich aber aus dem Alkydharzlack nur sehr mühselig herstellen (Schicht auftragen, trocknen lassen....) und es verbleibt stets die Unsicherheit bezüglich der vollständigen Durchtrocknung. Daher wurde die Wärmeleitfähigkeit aus Werten für andere Polymere gemittelt. Hier wurden die Werte von PVC (0,2 W/mK), PE (0,3-0,6 W/mK), PS (0,16 W/mK), PMMA (0,19 W/mK), PTFE (0,26 W/mK) und Epoxy (0,2 W/mK) zu 0,25 W/mK gemittelt. Die Materialwerte sind aus [Kohlrausch86] entnommen.

*Thermischer Volumen- Ausdehnungskoeffizient:* $\gamma = 150 \cdot 10^{-6}$

Der thermische Volumen – Ausdehnungskoeffizient $\gamma$ ergibt sich aus dem linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten a durch die Beziehung $\gamma = 3a$. Wegen der angenommenen Kleinheit der zu messenden Längenänderung wurde dieser Wert ebenfalls aus bekannten Materialkennwerten anderer Polymere abgeschätzt. Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Kunststoffen liegen im Bereich $(10...100) \cdot 10^{-6}$/K, eine typische Längenänderung bei Temperaturerhöhung um 100°C beträgt dann 0,1% bis 1% [Kohlrausch86]. Für das Modellsystem wird ein mittlerer Wert von $a = 50 \cdot 10^{-6}$/K und damit $\gamma = 150 \cdot 10^{-6}$ /K angenommen.

## A-3 Hinweis zu pyroelektrischen Sensoren

Auf dem piezoelektrischem Effekt beruhende Sensoren sind weit verbreitet für verschiedene Aufgaben aus der Messtechnik. Piezoelektrische Materialien sind Kristalle (Quarzglas), Keramiken ($ZrO_2$) oder Kunststoffe (PVDF = Polyvenyldenfluorid).
In der Lasertechnik werden häufig pyroelektrische Detektoren für die Energiebestimmung kurzgepulster Lasersysteme genutzt. Alle pyroelektrischen Materialien sind auch piezoelektrisch. Dem mechanischen Druck ist hierbei die thermische Ausdehnung äquivalent. Durch einen einfachen Kugelfalltest wird gezeigt, inwieweit diese Messköpfe empfindlicher für mechanische Spannungen als für Wärmeenergie sind. Dabei wird eine Kugel aus verschiedenen Höhen auf den Sensor fallen gelassen und die vom Energiemessgerät ausgegebenen Energiewerte notiert. Für jede Höhe wurden mindestens fünf Fallversuche gemittelt.

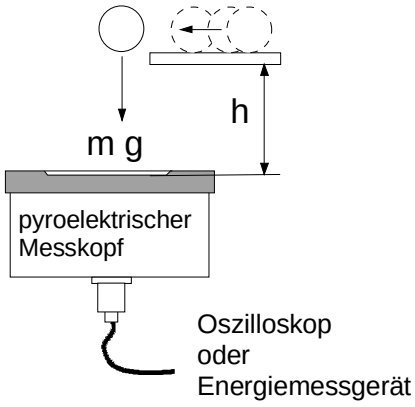



**Bild A- 2: Kugelfalltest zum Nachweis der mechanischen Empfindlichkeit pyroelektrischer Detektoren.**

Wie Bild A- 2 zeigt, ist die Empfindlichkeit des verwendeten Messkopfes etwa vierzig mal höher für die mechanischen Energien als für die Laserenergie.
Würde der Messkopf mit fokussierter Laserstrahlung genutzt, würde das Material der Sensorfläche ebenfalls abladiert und der Messkopf beschädigt werden. Es zeigt sich

aber, dass immer dann, wenn thermoelastische Wellen generiert werden, ein gewisser Anteil photomechanischer Energie mit gemessen wird, für den die Messköpfe nicht geeicht sind. Da die Empfindlichkeit für den pyroelektrischen Effekt geringer ist als für den piezoelektrischen Effekt, verfälschen diese Anteile die Messung u. U. erheblich und zwar um so mehr, je höher die Leistungsdichte ist.

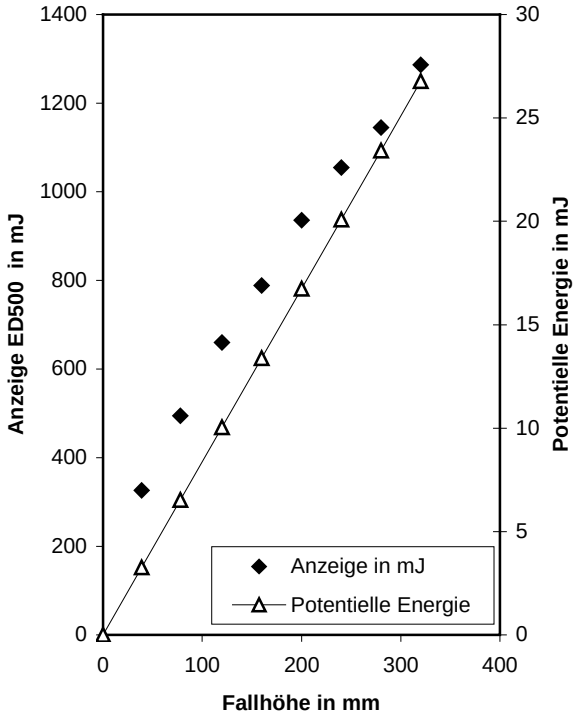



**Bild A- 3: Vergleich zwischen potentieller Energie und vom Messkopf Gentec ED-500 mit der Empfindlichkeit 2,92V/J angezeigte Energiewerte beim Kugelfalltest. Als Fallkörper wurde der Trackball einer PC-Maus mit einer Masse von 8,3g verwendet. Die angezeigte Energie ist etwa vierzig mal höher als die tatsächliche potentielle Energie. Der Messkopf ist also etwa vierzig mal empfindlicher für mechanische, dynamische Belastungen.**

## A-4 Wachstumsgeschwindigkeit von Oxidschichten

Mikrophone sind geeignet, Amplituden und Schwingungsdauern von akustischen Emissionen bis in den Bereich von etwa 10Hz bis 20kHz zu detektieren. Gegenüber Kondensatormikrophonen haben Elektretmikrophone den Vorteil, dass eine permanente Ladung einer speziellen Kunststofffolie die Verwendung eines Kondensators (welcher elektrisch geladen werden muss) überflüssig macht. Eine Spannungsversorgung ist bei Elektretmikrophonen nur für den Vorverstärker notwendig.

Ein interessantes Ergebnis, von dem hier berichtet wird, erbrachte der Vergleich verschiedener Pulsanzahlen bei Bestrahlung unbeschichteter Aluminium- und Kupferproben bei einer Repititionsrate von f = 1s und Bearbeitung mit dem Excimer Laser LPX 300 (Pulsdauer ~ 35ns FWFM).

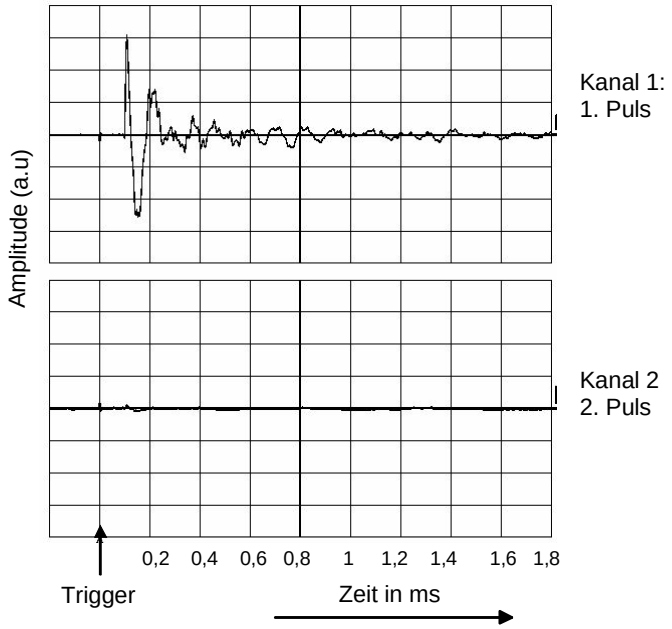



**Bild A- 4: Bereits mit dem zweiten Puls wird kein klares Signal mehr vom Mikrophon detektiert, wenn eine unbeschichtete Kupferprobe mit dem Excimer Laser (35ns, Q = 238mJ, D = 1mm) bestrahlt wird. Vermutlich wird beim ersten Puls die Oxidschicht und evtl. Verunreinigungen (Fingerschmutz, Staub) entfernt, die saubere Oberfläche wechselwirkt dann kaum noch mit der Strahlung. Bei der Ablation von Lackschichten kann die Ablation des Lackes durch ähnliche Unterschiede im Signalverhalten festgestellt werden.**

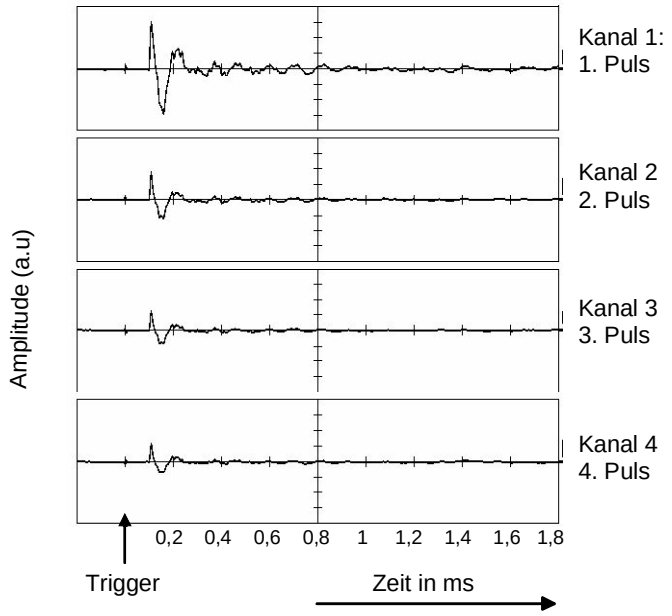


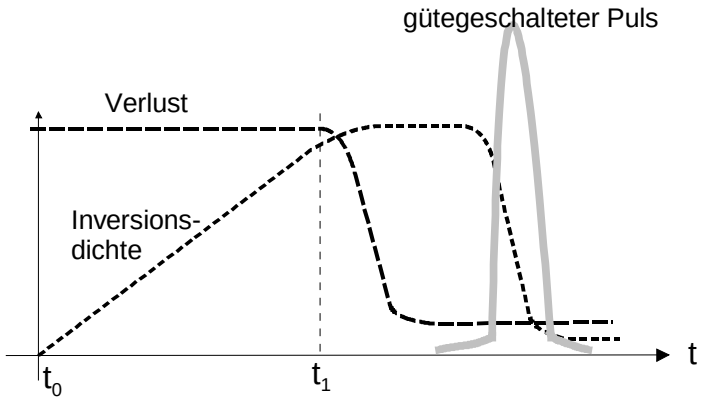

**Bild A- 5: wie Bild A- 4, aber Bearbeitung von unbeschichtetem Aluminium. Das Signal bleibt nach dem 4. Puls in etwa konstant. (Die Kanalbelegung bezieht sich auf die Darstellung am Oszilloskop vor Speicherung als .tif Datei).**

Während das mit dem Mikrophon detektierte Signal im Falle von Kupfer bereits nach dem zweiten Puls unterhalb der messbaren Schwelle sank, konnte bei Bearbei-

tung von Aluminium ab dem dritten Puls ein annähernd konstantes Signal beobachtet werden.
Die vermutete Ursache liegt in der unterschiedlichen Geschwindigkeit einer Oxidbildung. Aluminium oxidiert an der Luft sehr rasch, während Kupfer eine wesentlich geringere Neigung zur Oxidbildung aufweist.
Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob der vermutete Mechanismus der Oxidentfernung tatsächlich den Signalzügen zu Grunde liegt. Prozessbegleitende Messungen mit z.B. LIBS (Laser Induced Breakdown Spektroscopy) würden hier Klarheit schaffen. Im Falle der Richtigkeit dieser Annahme ergibt sich jedoch ein nach Wissen des Autors bislang nicht beachteter Ansatz zur Messung von Oxid- Wachstumsgeschwindigkeiten durch Verändern der Pulsfolgefrequenzen.
Als Mechanismus zur Ablösung der Oxidschicht wird die quasi- rückseitige Ablation vermutet. Das die Oxidschicht bei Bestrahlung mit kurzen, intensiven Laserpulsen tatsächlich abladiert wird, ist insbesondere in Untersuchungen zur Qualitätsverbesserung von Aluminiumschweißnähten mehrfach belegt worden.

## A-5 Zur Güteschaltung von Lasern

Grundgedanke der Güteschaltung ist es, das aktive Medium anzuregen und dabei den Vorgang der induzierten Emission zeitweilig zu unterbinden. Auf diese Weise wird eine Besetzungsinversion weit über den Schwellwert hinaus erreicht. In A-6 sind die Vorgänge bei der Güteschaltung allgemein dargestellt.




**A- 6 Allgemeine Vorgänge bei der Güteschaltung (Q-Switch).**

Zunächst ist der Güteschalter geschlossen und der Resonator damit gesperrt. Zum Zeitpunkt $t = t_0$ beginnt die Anregung. Da die Resonatorverluste hoch sind, ist die Güte zunächst gering und die Besetzungsinversion steigt bis zu einem Maximalwert. Zum Zeitpunkt $t = t_1$ wird der Impuls zum Öffnen des Güteschalters (Q- switch) ge-

geben, die Verluste werden minimal. Die Besetzungsinversion wird sehr schnell abgebaut, es kommt zu einer lawinenartigen Verstärkung mit dem Ergebnis eines Q-switch Pulses. Diese Pulse werden z.B. auf Laserschutzbrillen mit R für Riesenpulse bezeichnet (z.B. (Kleen69]).
Die gebräuchlichsten Verfahren zur Güteschaltung sind die elektrooptische Modulation mit Pockelszellen und Phasenschieber (EOM) und die akustooptische Modulation mit Bragg-Zelle (AOM).

### A-6 Funktion eines Laser Doppler Vibromters

Bild A-7 zeigt den optischen Aufbau des Vibrometers Polytec OV 301.

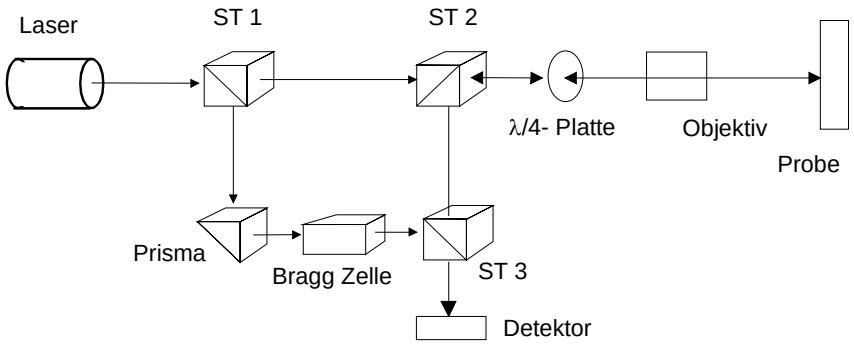



**Bild A-7: Aufbau des Vibrometers Polytec OV 301. Das Interferometer ist als Mach- Zehnder Interferometer aufgebaut. Die Bragg Zelle sorgt für einen konstanten Phasenversatz zwischen Objekt- und Referenzstrahl und ermöglicht eine vorzeichentreue Auswertung (heterodynes Vibrometer). Die λ/4- Platte (90° Phasenschieber) fungiert zusammen mit dem polarisierenden Strahlteiler ST 2 als optischer Koppler, so dass von der Probe reflektierte Strahlen nach ST 3 hin umgelenkt werden. Am Detektor wird die Intensität der interferierenden Teilstrahlen registriert [Polytec04].**

Der Grundaufbau des Vibrometers entspricht dem eines Mach- Zehnder – Interferometers. Am Strahlteiler ST1 wird der Laserstrahl in Objekt- und Referenzstrahl aufgespalten. Aus dem polarisierenden Strahlteiler ST2 tritt linear polarisiertes Licht, welches durch den Phasenschieber (λ/4- Platte) in zirkular polarisiertes Licht überführt wird. Bei der Reflexion am optisch dichteren Medium (Probenoberfläche) entsteht ein Phasensprung um π, so dass in Verbindung mit der veränderten Laufrichtung der Drehsinn der zirkularen Polarisation gedreht wird. Dies führt dazu, dass rückreflektiertes Licht nach erneutem Durchlauf durch den Phasenschieber 90° versetzt zum hinlaufenden Strahl polarisiert ist und am Strahlteiler ST2 in Richtung ST3 reflektiert wird. Zwischen ST3 und dem Detektor interferieren Objekt und Referenzstrahl.
Wenn die Oberfläche auf der zu untersuchenden Probe ruht, verändert sich das Interferenzmuster auf der Ebene des Detektors nicht. Bewegt sich die Oberfläche in der Zeit t um die Strecke s in Strahlrichtung (v = s/t), entsteht wegen Hin- und Rücklauf

(zwischen ST2 und Probe) ein Gangunterschied von 2s zwischen Objekt- und Referenzstrahl. Für jeden Wegabschnitt, welcher der halben Wellenlänge λ/2 entspricht, registrieren im Zentrum des Detektors angebrachte Fotodioden einen vollständigen hell- dunkel Wechsel. Ein vollständig gezählter Puls besteht aus zwei Flanken also zwei hell- dunkel Wechseln. Insgesamt werden in der Zeit t dann N = 2s/λ hell- dunkel Wechsel registriert (=> N/t = (2s/λ)/t und v = s/t). Dies entspricht einer als optischen Doppler-Frequenz bekannten Frequenz von

$$\nu_{Doppler-Opt} = 2 \cdot \frac{|v|}{\lambda}$$

**Gl. A-8-1.**

Werden nur vollständige hell- dunkel Wechsel ausgewertet, würde das auf eine maximale Auflösung des verwendeten Vibrometers von 316,4 nm bei der Wellenlänge des verwendeten He- Ne- Lasers von 632,8 nm führen. Da die momentane Intensität durch

$$I(\Delta\varphi) = \frac{I_{\max}}{2} \cdot (1 + \cos\Delta\varphi)$$

**Gl. A-8-2**

beschrieben wird, wobei Δϕ den Phasenversatz zwischen zwei interferierenden Teilstrahlen bezeichnet, gilt diese Beschränkung bei Auswertung der Phase Δϕ jedoch nicht. Die Intensität schwankt zwischen 0 und $I_{max}$, wobei $I_{max}$ die Intensität bei konstruktiver Interferenz von Referenz- und Objektstrahl ist. Sind die Intensitäten von Referenz- und Objektstrahl gleich, beträgt $I_{max} = 4\ I_{Ref} = 4\ I_{Obj}$. Zwischen Phasenversatz und optischer Pfaddifferenz ΔL besteht der Zusammenhang

$$\Delta\varphi = 2\pi \cdot \frac{\Delta L}{\lambda}$$

**Gl. A-8-3.**

Damit müssen nicht vollständige hell- dunkel Wechsel auftreten, sondern die Intensität kann über der Zeit auch bei kleinem Phasenversatz ausgewertet werden.
Durch die Bragg Zelle wird ein konstanter Phasenversatz zwischen Referenzstrahl (unterer Zweig) und Objektstrahl erzielt. Dies führt zu einer festen Frequenzverschiebung $\nu_{Bragg}$. Damit kann die Schwingung der Probe vorzeichentreu ausgewertet werden und der Betrag in Gl. A-8-1 verschwindet.

$$\nu_{Vibro} = \nu_{Bragg} + 2\frac{v}{\lambda}$$

**Gl. A-8-4.**

Solche Vibrometer werden als heterodyn bezeichnet (gr. heteros = verschieden, dyn = Kraft, auch im Sinne von Empfänger benutzt) [Polytec04].
Eine Bragg– Zelle ist eine Variante eines akustooptischen Modulators. Dabei wird einem für die Laserstrahlung transparenten Kristall ($LiNbO_3$) eine akustische Frequenz von z.B. 150 MHz aufmoduliert (bei AOM zur Güteschaltung typisch 27 MHz). Hierzu koppelt man Piezoschallgeber an den Kristall. Während man bei der Güteschaltung so ein Beugungsgitter durch stehende akustische Wellen im Kristall erzeugt, nutzt man in einer Bragg Zelle die Broullion Streuung, eine Wechselwirkung zwischen Photonen des Laserstrahls und optischen Phononen im Kristallgitter der Bragg Zelle [Hecht92]. Der Einfallswinkel des Laserstrahls zur Kristallachse ist dabei so einzustellen, dass die Bragg Bedingung für den modulierten Strahl erfüllt ist. Im Ergebnis wird der Laserstrahl in der Frequenz um die akustische Modulationsfrequenz verschoben.

# 9 Literatur


[Anglos01] D. Anglos, *Laser- Induced- Breakdown Spectroscopy in Art and Archaelogy*, Applied Spectroscopy Vol. 55 (6), 2001

[Antonucci99] L. Antonucci, *Study On Photomechanical Effects Of Laser Ablation By Means Of Optical Coherent Techniques*, Universita Degli Studi Di Ancona (It) Diplomarbeit, 1999

[Bäuerle00] D. Bäuerle *Laser Processing and Chemistry*, Berlin, Springer 2000, ISBN 3-540-66891-8

[Bellmann91] C. Bellmann, H.J. Jacobasch, *Lackhaftung an Kunststoffen und Metallen-Untersuchung mit elektrokinetischen Methoden*, mo Vol. 53, (8), (1999)

[Bergmann74] Bergmann, Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 1 Mechanik, Akustik, Wärme, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1974, ISBN 3-11- 004861-2

[Beyer03] S.Beyer, V. Tornari, D. Gornicki, *Comparison of laser induced fron- and rear side ablation*, SPIE 5063, S. 202-207, 2003

[Beyer04] S. Beyer, D. Gornicki, G. Müller , *Analysis of laserinduced vibrations to detect non adhesive regions of coatings*, Applied Physics A, 2004

[Bobeth01] M. Bobeth, J. Möller, W. Pompe, D. Reiche, O. Trommer, A. Ullrich, *Eigenspannungsentwicklung und mechanisches Verhalten von c-BN-Schichten*, Vakuum in Forschung und Praxis, (3) 161- 170, 2001

[Bonarou01] A. Bonarou, L. Anotnucci, V. Tornari, S. Georgiou, C. Fotakis, *Holographic interferometry for the structural diagnostics of UV laser ablation of polymer substrates*, Appl. Phys. A 73, 647 – 651,2001

[Bongartz99] J. Bongartz, P. Hering, *Nondestructive acoustooptical energy monitoring of pulsed laser radiation*, LaserOpto 31(5), 1999

[Bostanjogolo99] G. Bostanjoglo, M. Kupfer, S. Beyer, *Laser gegen Sprühdose*, Bautenschutz und Bautensanierung Nr. 2, 1999

[Brockhaus83] Brockhaus Lexikon, *Naturwissenschaften und Technik*, Wiesbaden 1983 ISBN 3-7653-0357-7

[Bullock98] A.B. Bullock, P. R. Bolton, *Laser- Induced Back-Ablation of Aluminium Thin Films using Picosecond Laser Pulses*, SPIE Vol. 3343, 1998

[Busse80] G. Busse, A. Ograbeck, *Optoacoustic images*, J. Appl. Phys. 51 (7), 1980

[Busse81] G. Busse, *Optoakustische Abbildung und Mikroskopie*, Naturwissenschaftliche Rundschau 34. Jahrgang, Heft 6, 1981

[Carrington94] C.G. Carrington *Basic Thermodynamics* Oxford, Oxford University Press 1994, ISBN 0 19 851747 5

[Carslaw00] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, 2nd ed. Reprint 2000, ISBN 0-19-853368-3

[Clelland83] J.F. Clelland *Photoacoustic Spectroscopy*, Analytical Chemistry (55),89A, 1983

[COLA04] Tagungsband der *„7. Conference on Laser Ablation 2003“* (Cola'03), erschienen unter dem Titel „Laser Ablation“ als Sonderausgabe von Applied Physics A, Vol. 79, Okt. 2004

[Cooper98] M. Cooper, *Laser Cleaning in Conservation – an Introduction*, Butterworth Heinemann, Oxford 1998, ISBN 0- 7506- 3117-1

[DIN97] *Lacke und ähnliche Beschichtungsstoffe – Übersicht über Prüfverfahren zum Beurteilen der Haftfestigkeit von Beschichtungen.* Beuth , DIN Fachbericht 63, Berlin 1997

[Döbele95] H.F. Döbele, *Vakuumbeschichtung, Teil 1: Plasmaphysik, Plasmadiagnostik, Analytik*, VDI Verlag, Düsseldorf 1995 ISBN 3-18-401311-1

[Dubbel90] W. Beitz, K.-H. Küttner (Edtrs.) *Taschenbuch für den Maschinenbau* Springer, Berlin 1990 ISBN 3-540-52381-2

[Dyer86] P.E. Dyer, R. Srinivasan, *Nanosecond photoacoustic studies on ultraviolet laser ablation of organic polymers,* Applied Phys. Lett. 48 (6), 1986

[Dyja03] H. Dyja, A. Seiffert, S. Beyer, *Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung der Oberfläche eines optischen Fensters*, Offenlegungsschrift DE 102 08 485 A1

[edt] Firmenprospekt zum Spektrometer OAS 400, ca. 1980

[ELA96] Vorlesungsskripte der „European Laser Academy", Kursjahr 1996/1997

[Georgiou98] S. Georgiou, V. Zafiropulos, D. Anglos, C. Balas, V. Tornari, C. Fotakis, *Excimer laser restoration of painted artworks: procedures, mechanisms and effects*, Applied Surface Science, 738 – 745, (1998)

[Gerthsen02] D. Meschede [Edtr.] Gerthsen *Physik,* Springer, Berlin 2002 (21.Ed) ISBN 3-540-42024-X

[Gilford] Firmenprospekt Fa. Gilford zum Spektrometer R-1500, ca. 1980

[Gornicki03] D. Gornicki: *Korrelation zwischen Materialeigenschaften und akustischer Emission bei der Laserablation*, Diplomarbeit FHTW Berlin

[Gupta93] V. Gupta, J. Yuan, *Measurement of interface strength by modified laser spallation technikque- II: Applications to metal/ceramic interfaces,* J. Appl. Phys. 74 (4), 1993

[Gupta95] V. Gupta, *System and method for measuring the interface tensile strength of planar interfaces,* United States Patent 5,438,402, August 1995

[Haefer87] R.A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil I: Beschichten von Oberflächen*, Verlag Springer, Berlin 1987, ISBN 3-540-16723-4

[Hecht92] E. Hecht *Optik* Addison – Wesley, München 1992 (2. Auflage) ISBN 3-925118-86-1

[Helfmann92] J. Helfmann *Untersuchung physikalischer Phänomene bei der Zertrümmerung von Körperkonrementen durch laserinduzierte Plasmen*, Ecomed, Landsberg 1992 ISBN 3-609-63890-7

[Hess89] P. Hess (Edtr.), *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Thin Films*, Springer, Heidelberg 1989, ISBN 0-387 51703-0

[Hinsch01] K. Hinsch, *Lasermessmethode spürt Ablösung alter Fresken von Wänden auf,* Kurzbericht in LaserOpto 33 (1 , S. 8), 2001

[hk/dir01] -hk/dir- (Autorenkürzel), *Nanoschichten schlagen Wellen*, Galvanotechnik Vol. 92, Nr. 4, S. 1003, 2001

[Hodgson97] N. Hodgson, H. Weber, *Optical Resonators*, Springer Verlag London 1997, ISBN 3-540-761373

[Hügel92] H. Hügel *Strahlwerkzeug Laser*, Teubner, Stuttgart 1992, ISBN 3- 519-06134-1

[IWS01] Fraunhofer- Institut für Werkstoff- und Strahltechnik, *LAwave Verfahren erhält den R&D award in den USA*, Mitteilung in LaserOpto Vol. 33 Nr.5, S. 23 (2001)

[Jaber03] H.Jaber, *Mikrostrukturierung optisch schwach absorbierender Werkstoffe mit Laserstrahlkung im UV- Bereich*, Diplomarbeit LMTB/ TFH Berlin, Januar 2003

[Jenkins57] F.A. Jenkins, H.E. White, *Fundamentals of Opics*, Third Ed., Mc Graw Hill, New York 1957

[Kar92] H. Kar, H. Ringelhan, *Grundlagen und Technik der Photoablation*, Ecomed, Landsberg 1992, ISBN 3-609-63080-9

[Kleen69] Kleen, Müller, *Laser*, Springer Verlag, Berlin 1969

[Koechner92] W. Koechner; *Solid- State Laser Engineering*, Verlag Springer, Berlin-Heidelberg 1992, ISBN 3-540-53756-2

[Kohlrausch86] F. Kohlrausch *Praktische Physik 3- Tabellen und Diagramme*, Teubner, Stuttgart 1986, ISBN 3-519-13000-9

[Korries00] R. Kories, H.Schmidt-Walter, *Taschenbuch der Elektrotechnik*, Verlag Harry Deutsch, Frankfurt 2000, ISBN 3-8171-1626-8

[Koulikov01] S.G. Koulikov, D.D. Dlott, *Ultrafast microscopy of laser ablation of refractory materials: ultra low threshold stress-induced ablation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 145, 183 – 194, 2001

[Lackinstitut00] A. Scharf, M. Bross (editors) *Die Welt der Lacke und Farben*, Deutsches Lackinstitut GmbH, Frankfurt 2000

[Lohmann98] S. Lohmann: *Optoakustische Tomografie mit laserinduziertem Ultraschall in der medizinischen Diagnostik* Dissertation, Hannover 1998

[Lubatschowski00] H. Lubatschowski, U. Oberheide, I. Bruder, S. Lohmann, H. Welling, W. Ertmer, *Optoakustische Gewebsdifferenzierung in der medizinischen Diagnostik und Therapie*, LaserOpto 32 (4), 2004

[Luk'yanchuk02] B. Luk'yanchuk (Editor), *Laser Cleaning*, World Scientific, 2002

[Manz96] C. Manz, H. W. Bergmann *Laserentlacken von Luftfahrtwerkstoffen*, DGM Tagung Bayreuth 1995

[Matsuda00] Y. Matsuda, H. Nakano, S. Nagai, *Precise Ultrasonic Technique with Application to Silicon Velocity Measurements*, Jpn. J. Appl. Phys. 39 (Part 2, N. 1A/B, pp L59 – L61) (2000)

[Matsuda01] Y. Matsuda, C. J.K. Richardson, J.B. Spicer, *Spectral compression of ultrafast acoustic transients in thin films for enhandced detectabili*ty, Appl. Phys. Letters 79 (14), 2001

[Matauschek61] J. Matauschek, *Einführung in die Ultraschalltechnik*, VEB , Berlin 1961 DK. 621.3.534.8

[Mbamou02] D.N.Mbamou *Übertragung und Wechselwirkung von Laserstrahlung und Ultraschall in Glasfasern*, Shaker, Aachen 2002, ISBN 3- 8322-0751-1

[Mbamou01] D.N. Mbamou, G. Müller, G. Brunk, *Analytical solutions for 3D acousto-optic interaction within the numerical aperture area*, SPIE 2001

[Mie08] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. d. Physik 1908, Vierte Folge, Band 25

[Mueller94] I. Müller, *Thermodynamik*, Verlag Springer, Heidelberg 1994, ISBN 3-540-58158-8

[Ollendorf96] H. Ollendorf, D. Schneider, Th. Schwarz, G. Kirchhoff, A. Mucha, *A comparative study of the mechnanical properties of TiN coatings with the non-destructive Surface Acoustic Wave method, the scratch test and the four point bending test*, Surface and Coating Technology 84 pp 458- 464 , 1996

[Ollendorf99] H. Ollendorf, D. Schneider: *A comparative study of adhesion test methods for hard coatings*, Elsevier, Surface and Coatings Technology 113, S. 86 – 103, 1999

[Osten01] W. Osten, T. Baumbach, S. Seebacher, W. Jüptner, *Vergleichende Formprüfung mit kohärenten Masken*. LaserOpto 33 (4), 2001

[Paltauf03] G. Paltauff, P.E. Dyer: Chem. Rev. 103 (2), 487, 2003

[Perkin] Betriebsanleitung zum Spektrometer Lambda2, Fa. Perkin Elmer

[Petzoldt95] S. Petzold, *Der Einfluss intensiver Laserpulse auf Metalloberflächen: Vom Heizen bis zum laserinduziertem Plasma, beobachtet mit dem akustischem „Mirage-Efffekt“*, Dissertation FU- Berlin (D188), Berlin, Verlag Köster 1995; ISBN 3- 89574-077-2

[Polytec04] Betriebsanleitung zu den Laser Doppler Vibrometern der Serie OLV

[Quantel04] Prospekte der Firma Quantel, Vertrieb in D. durch L.O.T (Darmstadt)

[Reichstein02] D. Reichstein, interner Praktikumsbericht LMBT, Berlin 2002

[Reichstein03] D.Reichstein, *Untersuchungen zum Abtragsverhalten bei grenzflächennaher Energiedeposition mittels Laserphotonen*, Diplomarbeit LMTB/ FHTW 2003

[Roggan97] A. Roggan, *Dosimetrie thermischer Laseranwendungen in der Medizin*, Dissertation (D83) TU Berlin, Ecomed, Berlin 1997 ISBN 3-609-51290-3

[Rosencwaig73] A. Rosencwaig, *Photoacoustic Spectroscopy of Solids*, Optics Communications, Vol. 7, No. 4 , April 1973

[Rosencwaig75] A. Rosencwaig, A. Gersho, *Photoacoustic Effect with Solids : A Theoretical Treatment*, Science, Vol. 190, Nov. 1075

[Rosencwaig76] A. Rosencwaig, A. Gersho, *Theory of the Photoacoustic Effect with Solids*, J. of Applied Physics, Vol. 47, No. 1, Jan 1976

[Rosencwaig80] A. Rosencwaig, G. Busse, *High- resolution photoacoustical thermal wave – microscopy* Appl. Phys. Lett. 36 (9), May 1980

[Schneider95] D. Schneider, H. Ollendorf, Th Schwarz, *Non- destructive Evaluation of the Mechanical Behavior of TiN- coated Steels by Laser- induced Suface Waves*, Appl. Phys. A 61 pp 277-284, 1995

[Schneider98] D. Schneider, B. Schultrich, H.-J. Scheibe, H. Ziegele, M. Griepentrog, *A laser-acoustic method for testing and classifying hard surface layers*, Elsevier, Thin Solid Films 332 157- 163, 1998

[Sobol95] Emil N. Sobol, *Phase transformation and ablation in laser treated solids*, Wiley Interscience, New York 1995, ISBN 0-471-59899-2

[Tschepe95] J. Tschepe *Übertragung und Detektion von laserinduzierten Stoßwellen über Quarzglasfasern*, Verlag Shaker, Berlin 1995, ISBN 3-8265-0582-4

[Tornari00] V. Tornari, V. Zafiropulos, A. Bonarou, N.A. Vainos, C. Fotakis, *Modern technology in artwork conservation: a laser- based approach for process control and evaluation*, Optics and Lasers in Engineering 34 309- 326, 2000

[Topical79] *Photoacoustic Spectroscopy - Technical Digest*, Beiträge verschiedener Autoren beim “Topical Meeting on Photacoustic Spectroscopy”, Herausgegeben von der Optical Society of America, 1979

[Sato03] H. Sato, H. Ogiso, *Attempt to measure elastic properties of thin films using the phase velocity scanning method*, Veröffentlicht in [Cola04], 2004

[Vanderwood03] R. Wanderwood, C. Cetinkaya, *Nanoparticle removal from trenches and pinholes with pulsed – laser induced plasma and shock wave*s, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 17, No. 1, pp 129 – 147, 2003

[Veit96] I. Veit, *Technische Akustik*, Vogel Verlag, ISBN 3-8023-1707-6

[Weniger04] K. Weniger, *Optische Eigenschaften von dentalen Kompositfüllungsmaterialien*, Dissertation Charité Universitätsmedizin Berlin, Forschungsberichte 04, Hrsg. G. Müller, Dissertation.de-Verlag im Internet, Berlin 2004

[Wernicke82] G. Wernicke, W. Osten, *Holografische Interferometrie*, Physik Verlag, Weinheim 1982, ISBN 3-87664-066-0

[West83] G.A. West, J.J. Barrett, D.R. Siebert, K.V. Reddy, *Photoacoustic Spectroscopy – Review Article*, Rev. Sci. Instrum. 54 (7), July 1983

[Yamanaka93] K. Yamanaka, O.V. Lolosov, Y. Nagata, T. Koda, H. Nishino, Y. Tsukahara, *Anlaysis of excitation and coherent amplitude enhancement of surface acoustic waves by the phase velocity scanning method*, J. of Appl. Phys. 74 (11), 1993

[Yuan93-1] J. Yuan, V. Gupta, Measurement of interface strength by modified laser spallation technikque- I. *Experiment and simulation of the spallation process*, J. Appl. Phys. 74 (4), 1993

[Yuan93-2] J. Yuan, V. Gupta, A. Pronin, Measurement of interface strength by modified laser spallation technikque- III. *Experimental optimization of the stress pulse*, J. Appl. Phys. 74 (4), 1993

**Mündliche Mitteilungen:**

[Beyer04] Uwe Beyer, (Fa. Heroal)

[Behrend04] M. Behrendt, (Fa. Polytec)

[Binder04] Dipl. Ing. Alexander Binder, (LMTB)

[Bostanjogolo03] Dr. Ing. Georg Bostanjoglo, (Fa. Siemens)

[Dietrich04] R. Dietrich, (LMTB)

[Griepentrog03] Dr. Michael Griepentrog, (BAM)

[Seiffert04] Dipl. Ing. Axel Seiffert, (IAV GmbH)

[Siegfried04] Dr. Siegfried, (Fa. LACOR)

**Bemerkung zum Internet:**

Das Internet wurde während der gesamten Arbeit für Recherchen und Gegenrecherchen genutzt. Praktisch alle hier gegebenen Stichwörter, Referenzen und sonstige Angaben können im Internet nachgeprüft werden. Es werden aber keine Quellen angegeben, da sämtliche in dieser Arbeit getroffenen Aussagen durch die genannten Literaturquellen vollständig abgedeckt sind. Wegen der Schnelllebigkeit des Mediums „Internet“ scheint die Angaben von Webseiten auch nur bedingt verlässlich. Dennoch war das Internet für das Gelingen dieser Arbeit ein wichtiges Hilfsmittel.

# 10 Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Prof. Gerhard Müller für die Bereitschaft zur Betreuung meiner Dissertation. Ohne Ihre stete Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Herrn Prof. Heinz Lehr schulde ich nachhaltigen Dank für die herzliche und intensive Betreuung und der unerlässlichen Hilfestellung für die praktische Umsetzung meiner Untersuchungen. Ihre umfassende Kompetenz und Ihre Fähigkeit, verschiedenste Wissensbereiche miteinander zu verknüpfen, kann ich nicht hoch genug einschätzen.

Frau Dr. Helena Lehr danke ich für ihre immerwährenden Freundlichkeit und der Hilfe bei der Bewältigung verschiedenster organisatorischer Abläufe. Freudig steht es mir an zu erkennen, dass ich nicht nur „Dr.- Väter“, sondern gleichsam „Dr.-Eltern“ habe . Danke !

Die praktischen Untersuchungen führte ich bei der Laser- und Medizin- Technologie GmbH, Berlin durch. Hier danke ich „über Allen“ Dr. Hansjörg Albrecht für die Bereitwilligkeit, das Machbare zu geben und für das nicht- Machbare nach Alternativen zu suchen.

Herrn Dr. Jürgen Helfmann danke ich für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen zum Aufbau der Arbeit. Danke, „Tutor“ !

Aus meiner Zeit an der LMTB danke ich außerdem herzlichst Alexander Binder (der Nächste ), Reinhard Dietrich (Godfather of Electronics), Richard Klein, Lutz Krebs, Carsten Lieboldt, Dr. Ingo Gersonde, Frank Zgoda, Houssam Jaber, Manuela Schwagmeier und – last aber bestimmt not least- Gabriele Beckmann für die vielen kleinen und großen Nettigkeiten, Gespräche, Feierabendbierchen, Radfahrten, Grillfeste und was sonst noch zu einem erfüllten Arbeitsleben unter Freunden und Kollegen beiträgt !! Vergessen möchte ich nicht „meine“ Studies Dierck Reichstein und Daniel Gornicki, die sich in ihren Diplomarbeiten abmühten, um Daten für mich zu sammeln....

Was meine Kontakte zu Projektpartnern und Kollegen anderer Einrichtungen betrifft, so danke ich aus bewußt besonderem Anlass Vivi Tornari und Prof. Kostas Fotakis (FORTH, IESL (Kreta), Dr. Michael Griepentrog (BAM), Dr. Karl Heinz Schönborn (Clyxon), sowie Herrn Dr. Marc Kunzmann (LOT Oriel) für besondere und nicht selbstverständliche Unterstützung in unterschiedlicher Form.

Meine Eltern hatten von Allen die größte Plackerei mit mir – Danke Euch ! Mein Vater konnte das Gelingen dieses Projektes leider nicht mehr erleben. Vielleicht liest Du aus uns Technikern verborgenen Sphären ja irgendwo mit und kannst ein wenig in Dich hinein schmunzeln...

Ohne meine Geschwister Uwe, Holger und Sylvia schließlich wäre ich ein ganz armer Mensch – danke für stete moralische und kritisch- wohlwollende Rückendeckung !

Allen genannten und evtl. nicht genannten Personen wünsche ich Gesundheit, erfüllende Arbeit und Zufriedenheit auf allen Wegen !!!

Stefan Beyer

Berlin im Juli 2005